MEYERS KLEINE HANDBÜCHER

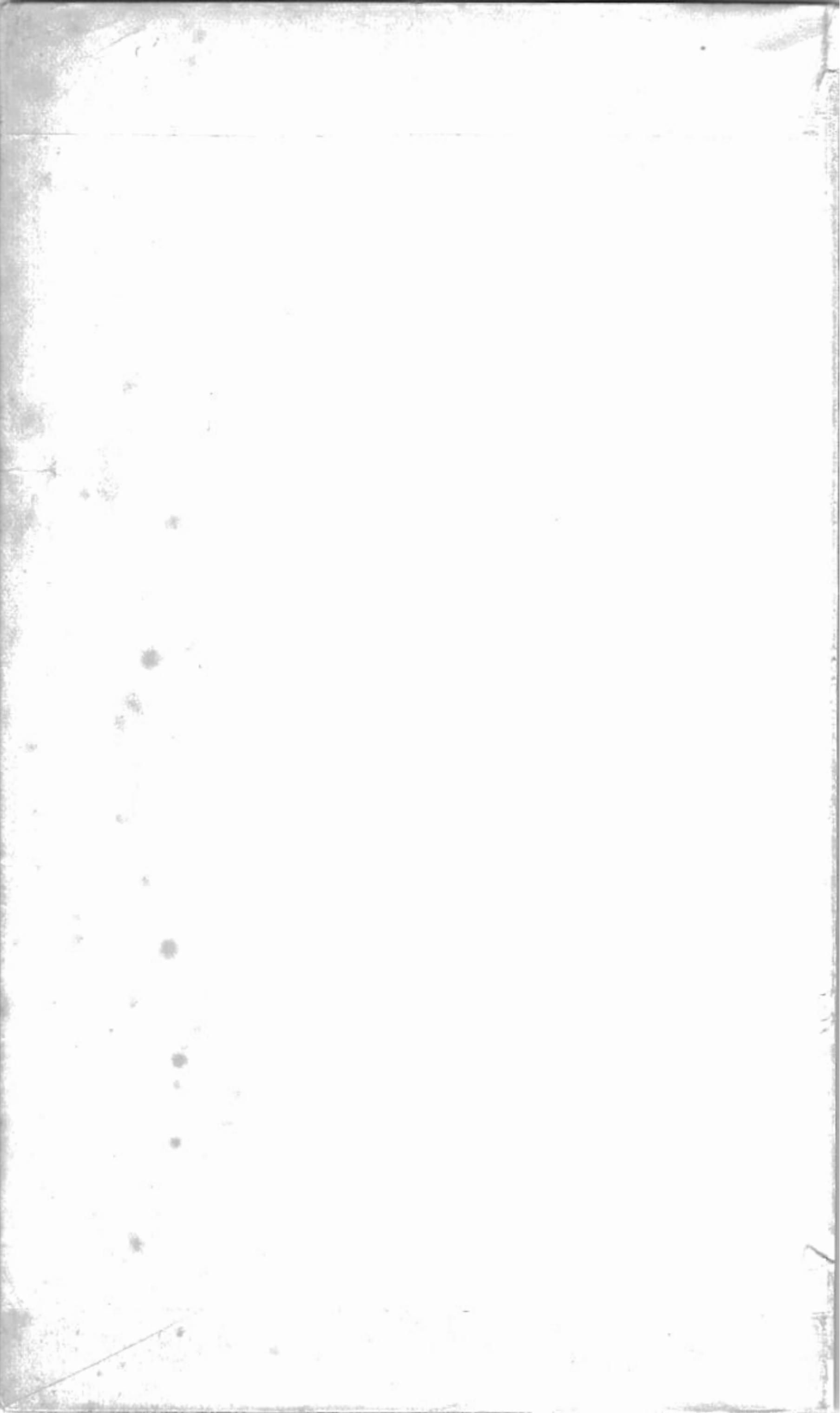
DR. FRIEDRICH HUND

EINFÜHRUNG IN DIE THEORETISCHE PHYSIK

FÜNFTER BAND

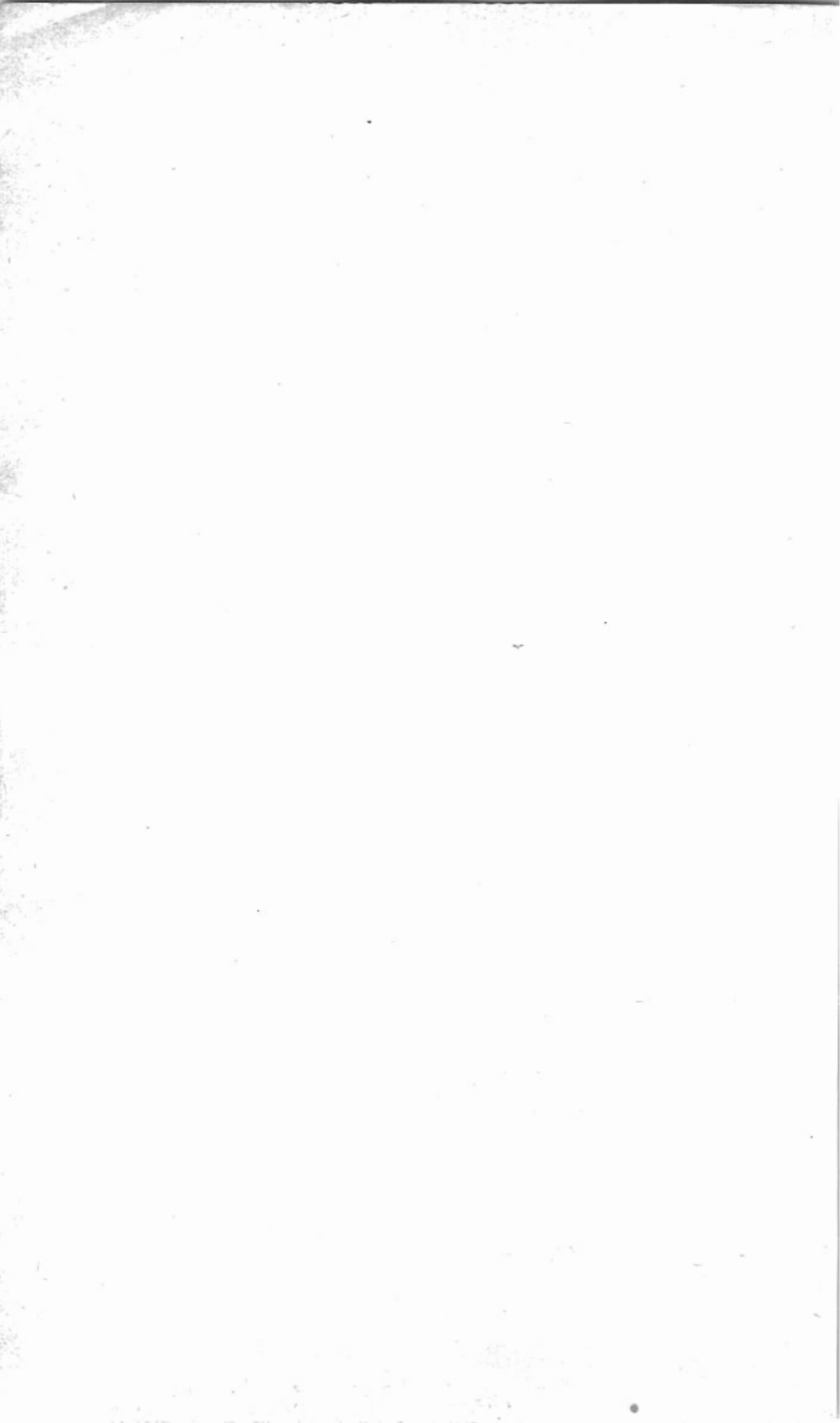
ATOM- UND QUANTENTHEORIE

VEB BIBLIOGRAPHISCHES INSTITUT LEIPZIG



MEYERS KLEINE HANDBÜCHER

BAND 56–57



EINFÜHRUNG

IN DIE

THEORETISCHE PHYSIK

VON

DR. FRIEDRICH HUND

O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT JENA

FÜNFTER BAND

ATOM- UND QUANTENTHEORIE

1 9 5 0

VEB BIBLIOGRAPHISCHES INSTITUT LEIPZIG

(M 114) Vereinigung volkseigener Betriebe (Z) Druck und Verlag
Bibliographisches Institut Leipzig C 1, Täubchenweg 17. Auftrag-Nr. 8000
Verlags-Lizenz-Nr. 345 7270/49–8473/49

VORWORT

Mit diesem fünften Band soll die „Einführung in die theoretische Physik" abgeschlossen sein. Dem Umfang dessen, was aus dem großen Gebiete der Atom- und Quantentheorie, zu deren Anwendungen ja auch eine Lehre vom Aufbau der Materie gehört, gebracht werden konnte, waren enge Grenzen gezogen. Das Bestreben war, etwa das zu bringen, was jeder Physiker, der nicht gerade Quantentheorie oder Aufbau der Materie zu seinem engeren Arbeitsgebiet gewählt hat, einmal durchdacht haben sollte.

Die Darlegungen dieses Bandes mußten also zu einer leidlich allgemeinen, begründeten und für weitere Anwendungen geeigneten Fassung der Quantenmechanik führen; als solche ist die Schrödingergleichung gewählt. Als Quantentheorie, wird dabei die Gesamtheit der Begriffe und Sätze angesehen, die die gegenseitige Einschränkung des klassischen Teilchenbildes und eines anschaulichen Feldbildes ausdrücken; dabei ist in erster Linie an das Teilchenbild und an das Feldbild der Materie gedacht. Für viele Anwendungen, insbesondere auf den Atombau, braucht man nicht die volle Quantenmechanik. Diese Anwendungen (Spektren, periodisches System der Elemente) werden im Anschluß an das dem Teilchenbild zugehörige Rutherfordsche Atommodell mit der unanschaulichen Abänderung durch das Korrespondenzprinzip behandelt.

Da wo die Forderungen nach systematischem Aufbau und nach Strenge der Begründung mit der Rücksicht auf die Auffassungsgabe eines erst angehenden Physikers mir im Wider-

streit zu stehen schienen, habe ich mich bemüht, in erster Linie an den angehenden Physiker zu denken. Ich wollte auch eine Einführung schreiben zu bewährten anspruchsvolleren Darstellungen der Quantentheorie. Von den in deutscher Sprache vorliegenden nenne ich zunächst die gleich nach Klärung der quantentheoretischen Begriffe geschriebenen Bücher: *W. Heisenberg*: Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie (Leipzig 1930) als immer noch gültige, klare Herausarbeitung der Dualität von Welle und Korpuskel und *P. A. M. Dirac*: Die Prinzipien der Quantenmechanik (deutsch Leipzig 1930) als straffe und allgemeine Fassung des begrifflichen Gerüstes. Weiter aus jüngerer Zeit als gelungenen Versuch, in wohlabgewogener Weise begriffliche Sauberkeit mit Verständlichkeit zu vereinen: *H. A. Kramers*: Die Grundlagen der Quantentheorie und Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung (Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 1, Leipzig 1938), schließlich die bewährte, lückenlose Einführung in die mathematische Bewältigung quantenmechanischer Aufgaben: *A. Sommerfeld*: Atombau und Spektrallinien, 2. Band (als 2. Aufl. des ,,Wellenmechanischen Ergänzungsbandes", Braunschweig 1939).

Für kritische Durchsicht des Manuskripts und Hilfe bei der Korrektur habe ich auch diesmal Herrn Dipl.-Physiker G. Weber zu danken.

Jena, im Juni 1950 F. Hund

INHALT

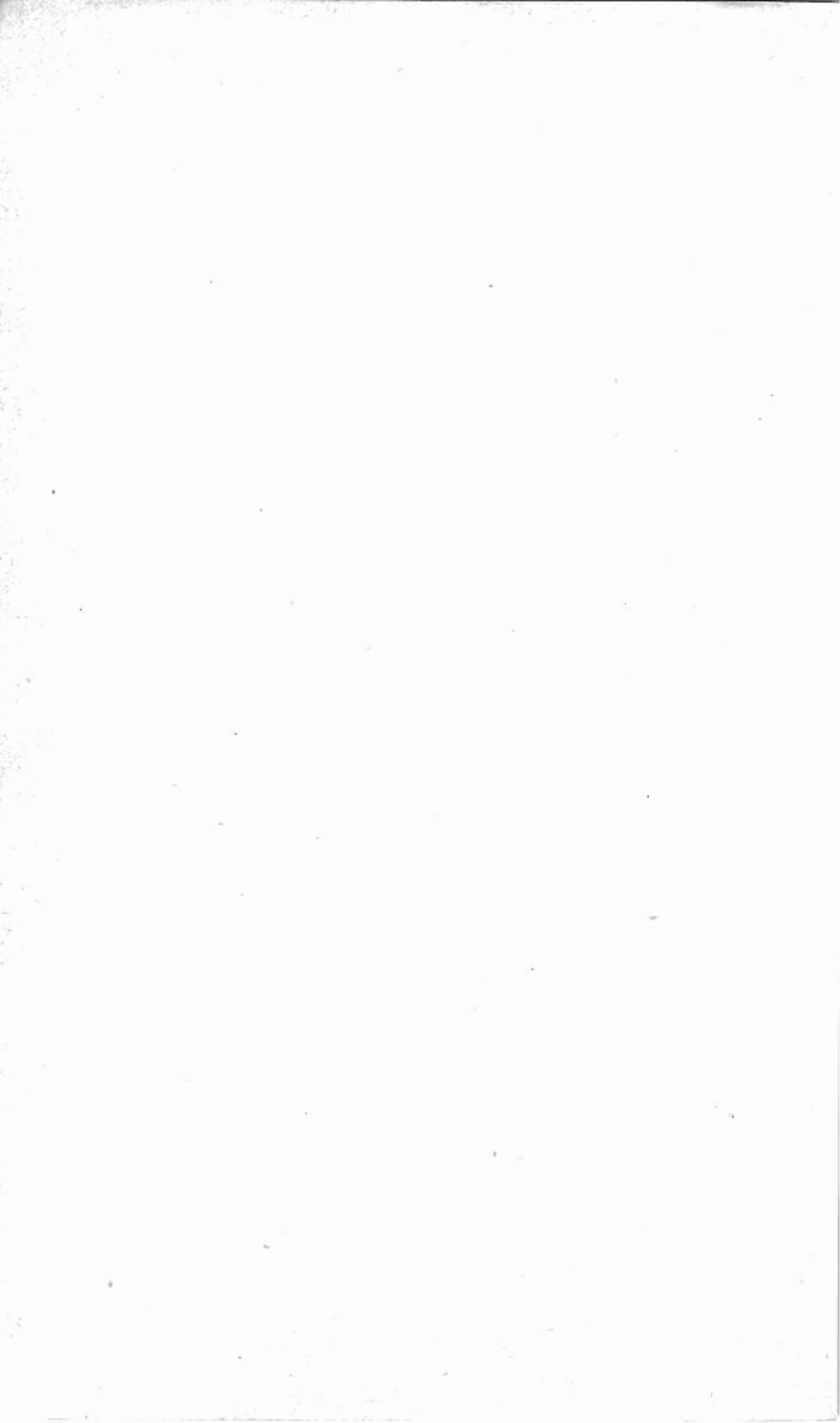
Viertes Kapitel: Quantentheorie auf Grund des Korrespondenzprinzips

Fünftes Kapitel: Lichtteilchen

Sechstes Kapitel: Materiewellen

Anhang zum sechsten Kapitel: Relativistische Behandlung des Materiefeldes

Inhalt



EINLEITUNG

1. Atomistik

Die Physik stellte im Laufe ihrer Entwicklung gelegentlich abgeschlossene, folgerichtige Gedankengebäude (Theorien) heraus, die dann eindrucksvolle Teilgebiete der theoretischen Physik geworden sind. Es sind dies Begriffssysteme und Denkschemata, welche versprechen, die Erscheinungen bestimmter Gebiete zutreffend zu beschreiben, systematisch zu ordnen und auf wenige Grundgesetze zurückzuführen. Zu diesen abgeschlossenen Theorien gehört die allgemeine Mechanik, d. h. die Zurückführung der Veränderungen auf Bewegungen von Körpern mittels der Begriffe Masse, Kraft, Impuls und den Grundbeziehungen zwischen ihnen. Zu diesen Theorien gehört weiter die der Elektrizität und des Magnetismus, die ein Erscheinungsgebiet auf das Verhalten des elektromagnetischen Feldes zurückführt, beschrieben durch Feldgleichungen, die die zeitlichen Änderungen des Feldes an einer Stelle auf das augenblickliche Verhalten des Feldes an dieser Stelle und in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft zurückführen. Zu diesen Theorien gehört auch die Thermodynamik mit den Begriffen Wärme, Entropie, Temperatur und den Hauptsätzen, sowie die statistische Thermodynamik, die die Wärmeerscheinungen auf mechanische Eigenschaften sehr zusammengesetzter Systeme zurückführt.

Diese Theorien beschreiben Erfahrungstatsachen. Obwohl Erfahrung im einzelnen immer nur ungenau sein kann, haben die Theorien durch ihre mathematische Form und die gedankliche Durchleuchtung der Begriffe und Schlüsse einen so hohen Grad der Sicherheit, daß man sie für unanfechtbare Wissenschaft halten möchte.

Die Frage, ob Abänderungen der Sätze dieser Theorien nötig werden könnten, ist aber berechtigt; und die heutige Physik kann einiges dazu sagen. Weder die Behauptung: die

Sätze der theoretischen Physik sind so gut gesichert, daß sie richtig sein müssen, noch die Gegenbehauptung: die Erfahrung kann sie widerlegen, hat ganz das richtige getroffen. Das Ergebnis der in den letzten Jahrzehnten eingetretenen Erweiterung unserer Naturerkenntnis läßt sich vielmehr so aussprechen: diese ,,abgeschlossenen Theorien" der Physik sind streng richtig, solange ihre Grundbegriffe auf die Erscheinungen anwendbar sind; aber es gibt Erscheinungen, auf die die Grundbegriffe nicht ohne Abänderung angewendet werden können.

Daß die genannten abgeschlossenen Theorien keine erschöpfende Beschreibung der physikalischen Vorgänge liefern, ist leicht zu sehen. Die allgemeine Mechanik beantwortet z. B. nicht die Frage, woher die elastischen Eigenschaften der Körper kommen. Sie bedarf also einer Ergänzung durch eine Theorie dieses elastischen Verhaltens, die eine Atomtheorie der festen Körper wäre. Die allgemeine Theorie des elektromagnetischen Feldes muß die Werte der elektrischen Leitfähigkeit der Körper und ihre dielektrischen und magnetischen Eigenschaften als gegeben hinnehmen. Sie bedarf der Ergänzung durch eine Theorie des elektrischen Aufbaues der Körper, durch eine Elektronentheorie der Metalle und eine Ionentheorie der Elektrolyte. Die Theorie des Lichtes muß die in der Dispersion auftretenden Eigenfrequenzen der Atome als gegeben hinnehmen; sie bedarf der Ergänzung durch eine Theorie der Bewegung von elektrischen Ladungen im Atom. Die Theorie der Wärme erkennt zwar den Zusammenhang thermischer Eigenschaften mit dem atomistischen Bau der Körper, aber über Anzahl und Größe der Atome und Kräfte zwischen ihnen hätte eine Atomtheorie zu handeln. Und schließlich sagt zwar die statistische Thermodynamik, nach welchen Grundsätzen man Fälle abzuzählen hat; aber zur wirklichen Abzählung bedarf es auch dieser Atomtheorie.

Die bisherige theoretische Physik bedarf also einer *Ergänzung durch eine Atomistik*, durch die Vorstellung, daß die Körper aus sehr vielen untereinander gleichen oder aus wenigen verschiedenen Arten von untereinander gleichen Bau-

steinen bestehen, und durch Sätze über das Verhalten dieser Bausteine. Bei der Betrachtung dieses atomistischen Baues der Materie werden wir versuchen, mit einfachen Annahmen über den Aufbau der Körper und mit den Sätzen der allgemeinen Mechanik, der Elektrodynamik und der Thermodynamik auszukommen. *Der Versuch wird nicht gelingen.* Die Tatsachen der Erfahrung führen zu der Notwendigkeit, die Grundbegriffe und Grundanschauungen, wie wir sie bisher gebildet haben, tiefgreifend abzuändern. Die „*klassische Physik*", wie wir die Gesamtheit der bisherigen Begriffssysteme nennen werden, wird umgebildet zur „*Quantentheorie*". Ein Hauptmerkmal der Mechanik war die Beschreibung der Vorgänge in Raum und Zeit als Bewegungen im anschaulichen Sinne. Auch in den anderen Gebieten der klassischen Physik blieb die Annahme gewahrt, daß das Geschehen aus Vorgängen bestand, die einer raum-zeitlichen Beschreibung im anschaulichen Sinne zugänglich waren, daß also den Körpern und den Feldgrößen gerade solche Eigenschaften zukamen, die auch unsere Anschauung solchen Gebilden gab. Diese Annahme der Beschreibbarkeit des Naturgeschehens mittels einer anschaulichen Beschreibung in Raum und Zeit wird sich als das wesentliche Kennzeichen der klassischen Physik zeigen. Diese Annahme läßt die Quantentheorie fallen. Auch sie ist zu einem abgeschlossenen Begriffssystem und Denkschema ausgestaltet worden, das sich an die oben genannten Gebiete der klassischen theoretischen Physik anreiht.

Daß die Vorstellung des Atomismus Schwierigkeiten aufweist, die eng mit seiner Grundthese zusammenhängen, spricht schon Kant in einer seiner „Antinomien der reinen Anschauung" aus. Ungefähr so: Die These, die Substanzen bestehen aus einfachen, gleichartigen Teilchen, ist denknotwendig. Die Gegenthese, sie bestehen nicht aus einfachen, gleichartigen Teilchen, ist ebenfalls denknotwendig. Denn wenn man sich solche Teilchen denkt, so muß man sie mit einer Ausdehnung begabt denken; den Raum, den sie einnehmen, kann man sich aber unterteilt denken und nach der Erfüllung der Raumteile mit Substanz fragen. Die These

der Atomistik erfordert also eine Theorie des Atombaues aus Teilchen, die die „unteilbaren" Atome zusammensetzen. Der Begriff des Atoms scheint also einen inneren Widerspruch zu enthalten. Wir können daher erwarten, bei der Erforschung des Atoms mancherlei zu erfahren über naturwissenschaftliche Begriffsbildung überhaupt. Das Ergebnis der Atomphysik, das den angedeuteten Widerspruch auflöst, sei hier vorweggenommen. Mit leichter Vergröberung läßt es sich etwa so aussprechen: Die Materie ist aus Atomen gebaut im anschaulichen Sinne des Partizipiums „gebaut", so wie ein Haus aus Steinen zusammengesetzt ist (an die Tätigkeit des Bauens ist dabei nicht gedacht). Die Atome sind aus Elementarteilchen gebaut, aber in anderem, nicht anschaulichen Sinne des Wortes „gebaut". *Das Atom ist der kleinste Baustein, aus dem die Körper im anschaulichen Wortsinne gebaut sind. Erst die Begrenzung der anschaulichen Beschreibung in Raum und Zeit und die Erweiterung der physikalischen Begriffe über die anschauliche Bedeutung hinaus ermöglicht es, vom Bau der Atome zu sprechen.*

Als naturgemäßes Vorgehen beim Eindringen in die Atomistik und den Atombau wird sich folgendes herausstellen. Wir lernen (im ersten Kapitel) zunächst die wichtigsten Eigenschaften der Atome kennen und stoßen dann (im zweiten Kapitel) auf das Versagen der klassischen Naturbeschreibung bei der Strahlung und beim Energieinhalt der Körper und (im dritten Kapitel) auf das Versagen beim Bau der Atome. Da neben dem Versagen bei bestimmten Fragen aber auch eine Bewährung der klassischen Physik bei anderen Fragen des Atombaues eintritt, können wir uns eine vorläufige Abänderung der klassischen Begriffe zurechtmachen (viertes Kapitel); sie wird vor allem der Tatsache des Planckschen Wirkungsquantums Rechnung tragen. Zu einem Verständnis dieser Abänderung kommen wir aber erst, wenn wir, angeregt durch Erfahrungen am Licht (fünftes Kapitel) neben der bisherigen Vorstellung der Materie, wonach sie aus Elementarteilchen besteht, eine neue, auch durch Erfahrung gesicherte Vorstellung kennenlernen, wonach die Materie ein „Feld" darstellt, das in bestimmten Fällen als

„Welle“ erscheint. Diese Feld- oder Wellenvorstellung der Materie läßt sich bis zu einem gewissen Grade (sechstes Kapitel) als anschauliche („klassische“) Vorstellung durchführen, in dem Sinne, in dem das elektromagnetische Feld eine anschauliche Vorstellung ist. Aber von einer gewissen Stelle ab müssen die Begriffe dieser Feldvorstellung in unanschaulicher Weise verändert werden; es entsteht eine Quantentheorie, die mit der durch Abänderung der Teilchenvorstellung entstehenden Quantentheorie übereinstimmt (siebentes und achtes Kapitel).

2. Auftreten des elementaren Wirkungsquantums in der Natur

Die Abweichungen von der anschaulichen Beschreibbarkeit der physikalischen Vorgänge in Raum und Zeit werden sich quantitativ fassen lassen mittels einer bestimmten physikalischen Größe, des elementaren Wirkungsquantums h. Es ist in der Strahlung der Körper 1900 von *M. Planck* entdeckt worden; es ist aber bald darauf auch in anderen Vorgängen erkannt worden.

Die Plancksche Theorie der *Strahlung der Körper* ist schon im vierten Bande dieser Einführung behandelt worden. Das Auftreten einer neuartigen Naturkonstanten läßt sich aber ohne Eingehen auf die Einzelheiten dieser Theorie durch einige ziemlich allgemeine Überlegungen klar machen. Die Farbe glühender fester Körper ändert sich mit steigender Temperatur von rot über gelb nach weiß; genauer gesagt, die Intensität der Strahlung als Funktion der Frequenz hat ein Maximum und nach hohen Frequenzen hin einen charakteristischen Abfall, die sich beide mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen hin verschieben (Abb. 1).

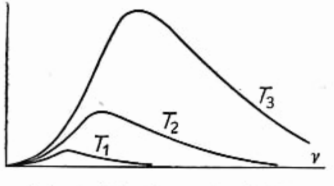


Abb. 1. Strahlung der Körper

Bei einem noch nicht glühenden Körper liegt der Abfall noch ganz im Ultraroten, im Inneren unserer Öfen reicht

er schon in das sichtbare Gebiet hinein, bei der Sonne liegt schon das Maximum im Sichtbaren. Die Strahlung hängt zwar von der stofflichen Natur der Körper ab; es gibt aber einen idealen Grenzfall des absolut schwarzen Körpers; die Strahlung im Inneren eines Hohlraums bestimmter Temperatur zeigt die gleiche Strahlung. Die Frequenz des Maximums (oder eine geeignet definierte Frequenz des Intensitätsabfalles) erweist sich als proportional der Temperatur ($\nu_m \sim T$). Versucht man ein solches Gesetz in die statistische Thermodynamik, in die es ja passen muß, einzugliedern, so kann T nur in der Zusammenstellung kT vorkommen, das Gesetz für die Frequenz des Maximums (oder Abfalles) kann also nur die Form haben

$$\bar{h}\nu = kT, \tag{1}$$

wo $\bar{h}$ ein Proportionalitätsfaktor ist. Da die Strahlung des idealen Grenzfalles (außer von der Temperatur) nicht von den besonderen Eigenschaften der beteiligten Körper abhängt, muß $\bar{h}$ eine allgemeine Konstante des Strahlungsfeldes sein, und es entsteht die Aufgabe, $\bar{h}$ aus der Theorie des elektromagnetischen Feldes ohne Bezugnahme auf besondere Körper abzuleiten. So etwas ist aber schon aus Dimensionsgründen unmöglich. Wie (1) zeigt, hat $\bar{h}$ die Dimension Energie mal Zeit. Wählen wir die Dimensionen der elektromagnetischen Größen so, daß der Zusammenhang mit den mechanischen Größen eng wird, wählen wir also ε_0 und μ_0 als reine Zahl, so enthält die Theorie des elektromagnetischen Feldes nur die eine Konstante $c = 3{,}00 \cdot 10^{10}$ cm/sec, die Lichtgeschwindigkeit. Aus ihr läßt sich eine Konstante der Dimension Energie mal Zeit nicht ableiten. Wir können also nicht erwarten, das Maximum der Strahlungsintensität bei einer bestimmten Frequenz und den charakteristischen Abfall bei höheren Frequenzen auf Grund der klassischen physikalischen Gesetze zu verstehen.

Wir können diese geheimnisvolle Größe $\bar{h}$, wenn wir die Kenntnis der Konstante $k = 1{,}4 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad ($= R/L$, L ist Zahl der Molekeln in einem Mol) voraussetzen (wird im Abschnitt 4 bestimmt), durch einen einfachen Versuch schätzen.

Wir blicken in einen Ofen von etwa 1000° K und finden den Inhalt rotglühend. Das Maximum der Strahlungsintensität liegt noch ziemlich weit im Ultraroten, schätzen wir bei einer Wellenlänge λ von etwa 10^{-4} cm, also bei einer Frequenz von einigen 10^{14} sec^{-1} ($\lambda\nu = c$). Nach (1) erhalten wir dann

$$\bar{h} \approx \frac{10^{-16} \cdot 10^{3}}{10^{14}} \text{ erg} \cdot \text{sec} \approx 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}.$$

In der Strahlung zeigt sich eine geheimnisvolle Naturkonstante der Größenordnung 10^{-27} *erg · sec, die mit der bisherigen Physik nicht erklärbar scheint.* Das Plancksche Wirkungsquantum h weicht von der so bestimmten Größe nur um einen Faktor der Größenordnung 1 ab.

Eine ähnliche Konstante zeigt sich bei den *spezifischen Wärmen* der Körper. Die Dulong-Petitsche Regel für feste Körper ($mc \approx 3\,R$) wird in der statistischen Thermodynamik verständlich, indem bei der Temperatur T jeder der $3\,N$ Freiheitsgrade der Schwingungen der N Atome gegeneinander nach dem „Gleichverteilungssatz" der Energie den Energieanteil kT bekommt. Der Abfall der spezifischen Wärme nach tiefen Temperaturen hin ist aber danach unverständlich; dieser Abfall tritt schon bei höheren Temperaturen auf, wenn der feste Körper starke Kräfte zwischen den Atomen hat und darum Schwingungen hoher Frequenz ausführen kann. Es scheint auch (wie bei Strahlung) auf ν/T anzukommen; wenn ν/T klein genug ist, führt die statistische Thermodynamik zu richtigen Ergebnissen. Bei der spezifischen Wärme der Gase ($mc_v = 3\,R/2$ bei einatomigen, $5\,R/2$ bei zweiatomigen, $3\,R$ bei mehratomigen) scheinen die Gasmolekeln sich wie starre Körper zu verhalten; die Schwingungen der Atome in der Molekel bekommen überhaupt keine Energie. Erst bei höheren Temperaturen als Zimmertemperatur scheint ein Anstieg der spezifischen Wärme auf ein allmähliches Einsetzen dieser Schwingungen zu deuten. Nehmen wir an, daß das Einsetzen der Schwingungen durch ein Gesetz

$$\bar{h}\nu = kT$$

bestimmt sei, so können wir $\bar{h}$ schätzen. Die Schwingungen der Molekeln, deren Wellenlängen noch im

Ultrarot, sagen wir bei 10^{-4} cm, liegen, fangen erst bei etwa 1000° K an mitzuwirken. Damit haben wir die gleichen Zahlen wie oben beim Beispiel der Strahlung und erhalten $\hbar = 10^{-27}$ erg · sec. Ein Kristall hat sehr viel niedrigere Schwingungsfrequenzen; sie wirken daher mit und schlafen erst bei viel tieferen Temperaturen ein. Die Elektronen im Atom haben viel höhere Bewegungsfrequenzen (vgl. Dispersion der Körper, Optik Abschnitt 45); sie treten darum in der spezifischen Wärme bei gewöhnlich erreichbaren Temperaturen überhaupt nicht in Erscheinung. – *Auch in den Regeln über die spezifische Wärme der Körper zeigt sich das Auftreten einer Naturkonstante der Größenordnung* 10^{-27} *erg · sec, die mit der bisherigen Physik nicht erklärbar erscheint.*

Am auffallendsten zeigt sich das Wirkungsquantum im *lichtelektrischen Effekt.* Bestrahlung einer Metalloberfläche mit Licht löst Elektronen aus, und die Energie der herauskommenden Elektronen ist nicht etwa von der Intensität der Bestrahlung abhängig, sondern ausschließlich (bei gleichbleibender Oberfläche) von der Frequenz. Nur die Zahl der austretenden Elektronen ist durch die Intensität der Bestrahlung bestimmt. Für die Energie der austretenden Elektronen gilt ein lineares Gesetz

$$\frac{m}{2} v^2 = h\nu - A, \tag{2}$$

wo h einige 10^{-27} erg sec beträgt (m ist jetzt die Elektronenmasse).

Schließlich versagt die klassische Physik beim *Atombau.* Auf der einen Seite ist durch vielfache Erfahrung erhärtet, daß die Atome eines bestimmten Elements oder Isotops im Grundzustande alle einander gleich sind und eine bestimmte Ausdehnung, in der Gegend von 10^{-8} cm, haben. Andererseits ist durch Versuche erwiesen, daß die Atome einen Kern positiver Ladung enthalten, der von Elektronen umkreist wird; ein Wasserstoffatom hat ein einziges Elektron der Ladung $-e$, das einen schweren Kern der Ladung $+e$ umkreist. Wegen der Ähnlichkeit des Coulombschen Gesetzes für die Kraft zwischen elektrischen Ladungen mit dem Newtonschen Gesetz der Massenanziehung müßte das

Elektron so um den Kern laufen wie ein Planet um die Sonne. Es müßte das dritte Keplersche Gesetz gelten

$$\tau^2 \sim a^3$$

(a große Halbachse der Bahnellipse, τ Umlaufszeit). Bei Beschränkung auf Kreisbahnen folgt es aus der Gleichheit von Coulombscher Anziehung und Ausdruck der Zentripetalkraft

$$m a \omega^2 = \frac{e^2}{a^2}$$

in der Form:

$$m a^3 \omega^2 = e^2 \tag{3}$$

(ω Winkelgeschwindigkeit). Dieses dritte Keplersche Gesetz läßt jeden Wert von a, also jeden Wert des Atomradius zu. Das gilt für alle Kerne, wie uns eine Dimensionsbetrachtung lehrt. Legen wir ein Maßsystem zugrunde, das Masse, Länge und Zeit als Grundgrößen ansieht, so gehen in die Beschreibung nur die Konstanten m und e des Atommodells ein; die Kernmasse spielt keine Rolle, da der Kern praktisch ruht, die Lichtgeschwindigkeit c auch nicht, da die Bewegungen nicht so rasch erfolgen, daß die Mechanik der Relativitätstheorie benutzt werden muß. Aus zwei Größen Ladung und Masse läßt sich keine Größe der Dimension einer Länge herleiten; es kann sich also auf keine Weise ein Atomradius bestimmen lassen. Auch hier zeigt schon eine Dimensionsbetrachtung das Versagen der klassischen Auffassung vom Atombau, die das Atom anschaulich wie ein Planetensystem behandeln müßte. Um einen Atomradius festzulegen, müssen wir neben der Gleichung (3) noch eine andere Bestimmung der Elektronenbahn annehmen. Nehmen wir etwa den Bahndrehimpuls als festgelegt an mit dem Wert $\hbar$, also

$$m a^2 \omega = \hbar, \tag{4}$$

so folgt aus (3) und (4)

$$\sqrt{m a e^2} = \hbar.$$

Mit den empirischen Werten $m \approx 10^{-27}$ g, $a \approx 10^{-8}$ cm, $e \approx 5 \cdot 10^{-10}$ esL folgt $\hbar \approx 10^{-27}$ erg · sec. Das hier beschriebene Versagen der klassischen Theorie hängt eng mit der oben erwähnten Antinomie des Atomismus zusammen.

Erstes Kapitel

DER ATOMISTISCHE BAU DER MATERIE

3. Hypothese der Atome und Molekeln

Die Atomistik als empirisch gut begründete Theorie ist etwas über hundert Jahre alt. Sie hat ihre Wurzeln in den Ganzzahligkeitsgesetzen der Chemie: im Gesetz der konstanten (und der multipeln) Verhältnisse der Stoffmengen bei Verbindungen (Dalton 1804) und im Gesetz der einfachen Verhältnisse der Verbindungsvolumen bei Gasen (Gay-Lussac 1808). Die Tatsache, daß Stoffe in ganz bestimmten Mengenverhältnissen Verbindungen eingehen (H und O im Massenverhältnis 1 : 8, H und S im Verhältnis 1 : 16), die gelegentlich durch einfache Faktoren verändert sind (in Schwefeleisen kommen auf 28 g Fe nur 16 g S, in Pyrit auf 28 g Fe aber 2 · 16 g S), führt zum Begriff der Verbindungsgewichte (1 für H, 8 für O, 16 für S, 28 für Fe usw.). Die zweite Tatsache, daß Gase in einfachen ganzzahligen Volumenverhältnissen zu gasförmigen Verbindungen zusammentreten (2 Raumteile Wasserstoff und 1 Raumteil Sauerstoff zu 2 Raumteilen Wasserdampf), führt zu der heutigen Schreibweise der chemischen Gleichungen (etwa $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$). *Die chemischen Gleichungen sind eine gedrängte Zusammenfassung der Gesetze der Verbindungsgewichte und der Verbindungsvolumen.* In diesen Gleichungen sind die Symbole H, H_2, O, O_2, H_2O usw. nicht nur Bezeichnungen von Stoffen, sondern auch von Mengen. Bis auf einen gleichgültigen gemeinsamen Faktor bedeutet H die Menge 1 g Wasserstoff, H_2 die Menge 2 g Wasserstoff, O die Menge 16 g Sauerstoff, H_2O die Menge 18 g Wasser.

Die in den chemischen Gleichungen ausgedrückten festen Gewichts- und Raumverhältnisse erhalten eine *einfache anschauliche Deutung durch die Annahme, daß Atome zu Mole-*

keln zusammentreten. H, O, S, Fe usw. bedeuten dann Atome, H_2, O_2, H_2O usw. bedeuten Molekeln. Diese Deutung ist übrigens nicht die einzig mögliche, auch gar nicht in allen Fällen die richtige. So deuten wir heute die chemische Gleichung

$$2\,\mathrm{Na} + \mathrm{Cl}_2 = 2\,\mathrm{NaCl}$$

so, daß positiv geladene Na-Atome (Ionen) und negativ geladene Cl-Atome mit gleichem Betrag der Ladung zu einem elektrisch neutralen Kristallgitter des NaCl zusammentreten, in dem abwechselnd Na-Ionen und Cl-Ionen sitzen. Bei Gasen hält man aber auch heute noch an der Deutung durch die Molekeln fest. Die einfachen von Gay-Lussac gefundenen Volumenverhältnisse können auch (nach Avogadro 1811) so ausgesprochen werden: die den Symbolen H_2, O_2, H_2O usw. entsprechenden Gasmengen 2 g, 32 g, 18 g – die wir Mole nennen – nehmen (bei festem Wert des Druckes und der Temperatur) stets den gleichen Raum ein und enthalten stets die gleiche Anzahl von Molekeln.

Die Vorstellung der Gasmolekeln bewährte sich in der *Erklärung der Gasgesetze, zunächst der Zustandsgleichung*

$$pV = \frac{M}{m} RT$$

(M Gasmasse, m Molekulargewicht), die wir nach Einführung der Zahl L der Molekeln im Mol oder der Zahl N der Molekeln in der betrachteten Gasmenge auch

$$pV = \frac{M}{m} LkT$$

$$pV = NkT \tag{1}$$

schreiben können.

Wir deuten erst den mechanischen Teil, nachher den thermischen Teil dieses Gesetzes. Der Druck p wird durch den in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit des Gefäßes übertragenen Impuls angegeben.

$$p = \sum 2\,\mu v_x \cdot \frac{1}{2} v_x n$$

(μ Molekelmasse, v_x Geschwindigkeit senkrecht zur Wand,

n Anzahl der Molekeln in der Raumeinheit, zunächst für jede Molekelgattung und Geschwindigkeit gesondert; summiert wird über alle Molekelgattungen und Geschwindigkeiten). Die Summation (Abschnitt 4 der Wärmelehre) liefert

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon} \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{\mu}{2} \overline{v^2}$$

für ein einheitliches Gas und

$$p = \frac{2}{3} \sum_i n_i \bar{\varepsilon}_i \qquad \bar{\varepsilon}_i = \frac{\mu_i}{2} \overline{v_i^2}$$

für ein Gemisch, also auch

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{\varepsilon} \tag{2}$$

bzw.

$$pV = \frac{2}{3} \sum_i N_i \bar{\varepsilon}_i . \tag{3}$$

Hierbei haben wir die Molekeln als Massenpunkte angesehen und ihre Stöße untereinander vernachlässigt.

Der Wert von $\bar{\varepsilon}$ kann unter Berücksichtigung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung (Abschnitt 48 der Wärmelehre) berechnet werden. Die Zahl der Molekeln im Geschwindigkeitsbereich $\mathrm{d}v_x \cdot \mathrm{d}v_y \cdot \mathrm{d}v_z$ ist bis auf einen Faktor:

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z = e^{-\beta\varepsilon} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z \qquad \varepsilon = \frac{\mu}{2} v^2 .$$

Das gibt für den Mittelwert $\bar{\varepsilon}$:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\iiint \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z}{\iiint e^{-\beta\varepsilon} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \ln \iiint e^{-\beta\varepsilon} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z .$$

Das letzte Integral ist die dritte Potenz von

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\mu}{2} \xi^2} \mathrm{d}\xi ,$$

sein Logarithmus ist bis auf eine additive Konstante $\ln 1/\sqrt{\beta}$. Wir erhalten so

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} kT ,$$

also für das einheitliche Gas:

$$pV = NkT.$$

In einem Gasgemisch gilt für jede Molekelart einzeln eine Maxwellverteilung, für alle Arten mit dem gleichen Wert von T; so erhalten wir auch im Gemisch:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

$$pV = NkT.$$

Die Translationsenergie ist im Mittel gleichmäßig auf die Molekelarten verteilt.

Ohne Kenntnis der Zahl N (oder der Größe k) kann die mittlere kinetische Energie der Molekeln nicht berechnet werden, wohl aber der Mittelwert von v^2. Schreiben wir (2) in der Form

$$pV = \frac{1}{3} N\mu\overline{v^2} = \frac{1}{3} M\overline{v^2},$$

so haben wir

$$\overline{v^2} = \frac{3\,pV}{M}.$$

Da die Molmenge bei Atmosphärendruck und 0° C den Raum 22,4 l einnimmt, wird

$$\overline{v^2} = \frac{1}{m}\, 67\,\mathrm{l} \cdot \mathrm{at} = \frac{1}{m}\, 6{,}8 \cdot 10^{10}\, \frac{\mathrm{g\,cm^2}}{\mathrm{sec^2}}.$$

So erhalten wir für H_2 ($m = 2$ g)

$$\bar{\bar{v}} = \sqrt{\overline{v^2}} = 1{,}85\ \mathrm{km/sec},$$

für N_2 (Molgewicht 28 g)

$$\bar{\bar{v}} = 0{,}49\ \mathrm{km/sec}.$$

Angesichts dieser hohen Geschwindigkeiten könnte es zunächst schwer verständlich scheinen, daß die Gase so schlechte Wärmeleiter sind, also eine an einer Stelle vorhandene höhere mittlere Geschwindigkeit der Molekeln sich so außerordentlich langsam auf eine andere Stelle überträgt. Die Schwierigkeit wird sich so lösen, daß die Weglänge, die eine Molekel im Mittel zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt, nur sehr kurz ist (Abschnitt 4).

4. Anzahl der Molekeln

Mit der Anzahl L der Gasmolekeln im Mol (der „Loschmidtschen Zahl") sind verschiedene molekulare Größen verknüpft. Die *Masse μ einer Molekel* (oder eines Atoms) ergibt sich aus

$$\mu = \frac{m}{L},$$

wo m das Molekular- (oder Atom-) Gewicht ist. Die „*molekulare Gaskonstante* k ergibt sich aus der (universellen) molaren Gaskonstanten R ($8{,}314 \cdot 10^7$ erg/Grad Mol) mittels

$$k = \frac{R}{L}.$$

Bei der Elektrolyse überträgt ein „Äquivalent" von Ionen stets denselben Betrag elektrischer Ladung, die „Faradaysche Konstante" $F = 96\,490$ C. Diese Ladung trägt ein Mol einwertiger Ionen, die doppelte Ladung trägt ein Mol zweiwertiger Ionen usw. Das einzelne einwertige Ion überträgt die Ladung

$$e = \frac{F}{L}.$$

Aus der Vorstellung des atomistischen Baues und dem genannten Faradayschen Gesetz der Elektrolyse folgt die Existenz einer *Elementarladung e*. Alle Ladungen von Ionen sind einfache ganzzahlige Vielfache von e. Gelingt es, den Abstand zweier Atome in einem Kristallgitter bekannter Bauart (und bekannter Dichte) zu messen, so kann man ebenfalls L ausrechnen. Zwischen dem Volumen ω, das im Kristallgitter auf das einzelne Atom (oder eine einzelne Molekel) kommt, dem Volumen v des Grammatoms (oder Mols), dem Atom- (oder Molekular-) Gewicht und der Dichte bestehen die Beziehungen

$$\omega = \frac{v}{L} = \frac{m}{\varrho L}.$$

Eine Messung der Zahl L der Molekeln im Mol kann ersetzt werden durch eine Messung der molekularen Gaskonstanten k oder eine Messung der Elementarladung e oder eine Messung des Atomabstandes in einem Kristallgitter.

Planck konnte mit Hilfe seiner Strahlungsformel (1900) die Konstante k bestimmen (Wärmelehre, Abschnitt 67); damit hatte er L bestimmt.

Die *Methode von Perrin* (1909), die Loschmidtsche Zahl zu bestimmen, geht ebenfalls den Weg über die molekulare Gaskonstante k. Etwas bildlich gesprochen: Perrin verschaffte sich ein Gas (oder etwas, was sich wie ein Gas verhielt) mit sehr großen Molekeln, die er einzeln im Mikroskop unterscheiden und dann zählen konnte; was unter einem Mol zu verstehen war, stellte er mit Hilfe der Zustandsgleichung der Gase fest; er machte also eigentlich eine k-Bestimmung. Emulsionen gleichartiger Teilchen stellen Gesamtheiten von Teilchen dar, die sich wie die Molekeln eines Gases verhalten. Insbesondere folgt die Abnahme der Teilchenzahl mit der Höhe im Schwerefeld der barometrischen Höhenformel der idealen Gase. Es ist zunächst:

$$\mathrm{d}p = -\gamma n \mathrm{d}h ,$$

wo γ das Gewicht eines Teilchens (gegebenenfalls unter Abzug des Auftriebes) und n die Zahl der Teilchen in der Raumeinheit ist. Bei konstanter Temperatur unter Beachtung der Zustandsbeziehung der idealen Gase

$$p = nkT$$

bedeutet das:

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{\gamma}{kT}\,\mathrm{d}h$$

oder

$$\frac{\mathrm{d}n}{n} = -\frac{\gamma}{kT}\,\mathrm{d}h . \tag{1}$$

Perrin untersuchte Aufschwemmungen von Mastix in Wasser. Durch fortgesetztes Zentrifugieren sorgte er für gleichmäßige Größe der Mastixkügelchen. Er überzeugte sich zunächst, daß das Gesetz (1) erfüllt war, indem er die Zahl der Kügelchen in verschiedener Höhe bestimmte, und rechtfertigte damit die Einführung der dem Gase entlehnten Größe k. Durch Zählung der aus einer bestimmten Mastixmenge hergestellten Kügelchen konnte er γ bestimmen und somit aus der Gleichung (1) die Größe k entnehmen.

Millikan bestimmte (1910) die Elementarladung e. Er untersuchte in Luft verteilte Öltröpfchen zwischen den waagrechten Platten eines Kondensators. Solange die Tröpfchen elektrisch ungeladen waren, fielen sie unbeeinflußt vom elektrischen Feld im Kondensator. Durch Ionisieren der Luft konnte Millikan die Öltröpfchen laden. Jetzt wurde die Bewegung der Tröpfchen abhängig vom elektrischen Feld; bei gleichem Feld zeigten gleichartige Teilchen noch verschiedene Bewegungen, somit verschiedene Ladungen aufweisend. Aus den Bewegungen konnte Millikan schließen, daß nicht alle Ladungswerte vorkamen, sondern ganzzahlige Vielfache einer bestimmten „Elementarladung". Die Ladungen Q der Öltröpfchen wurden folgendermaßen gemessen. Für ein Tröpfchen, das gerade schwebte, folgte aus der Gleichheit von elektrischer Kraft und Schwere

$$Q \,|\, \mathfrak{E} \,| = mg \tag{2}$$

(m Masse des Tröpfchens). Schaltete man das elektrische Feld ab, so fiel das Teilchen und erreichte bald eine feste Endgeschwindigkeit. Mit dem Widerstandsgesetz, das den Koeffizienten der inneren Reibung der Luft, Radius und Dichte der Tröpfchen enthielt, konnte aus dieser Endgeschwindigkeit die Masse der Tröpfchen bestimmt werden, aus (2) also die Ladung. Mit dem inzwischen neu bestimmten Wert der inneren Reibung der Luft folgt aus den Millikanschen Messungen die Elementarladung $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C oder $e = 4{,}80 \cdot 10^{-10}$ esL und die Loschmidtsche Zahl $L = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{Mol}^{-1}$.

Die *Messung der Abstände der Atome in einem Kristallgitter* auf Grund der Interferenzen von Röntgenwellen an Kristallen ist erst möglich geworden, als man die Röntgenwellenlängen durch Beugung an künstlich hergestellten Gittern (mit bekannter Gitterkonstante) messen konnte. Vorher schloß man die Abstände der Atome aus anderen Bestimmungen der Loschmidtschen Zahl und berechnete danach die Röntgenwellenlängen. Jetzt kann man die Wellenlängen direkt bestimmen und damit die Atomabstände messen. Die genauen Untersuchungen von *Bäcklin* (1928–1935) und von *Bearden*

(1929–1935) ergaben für die Loschmidtsche Zahl ebenfalls $L = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \mathrm{Mol}^{-1}$.

Ältere Methoden, die Loschmidtsche Zahl zu bestimmen, werden im nächsten Abschnitt verständlich.

5. Größe der Gasmolekeln, freie Weglänge und innere Reibung

Bei bekannter Loschmidtscher Zahl L können wir eine rohe Bestimmung der Größe der Molekeln vornehmen, indem wir uns die Vorstellung machen, daß die Molekeln auch im flüssigen und festen Zustand vorhanden und dort so dicht gepackt sind, daß sie einander berühren. Ist σ der Molekeldurchmesser, so gilt im kondensierten Zustand bis auf einen von 1 wenig verschiedenen Faktor

$$\sigma^3 = \frac{v_{\mathrm{Mol}}}{L}\,.$$

Mit dem Molvolumen des flüssigen Wassers gibt das $\sigma^3 = 18\ \mathrm{cm}^3/6 \cdot 10^{23} = 30 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$. Der Durchmesser der kugelig gedachten Molekel wird dann ungefähr $\sigma = 3 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}$. Im Gas von Atmosphärendruck und 0° C kommt auf ein Mol das Volumen 22,4 l, also gut das 1000-fache. Der Abstand zweier Gasmolekeln ist danach im Mittel etwa das 10-fache des Durchmessers.

Durch die Ausdehnung der Molekeln ist der Weg, den sie zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegen – die *freie Weglänge* – begrenzt. Wir führen eine (nicht genaue) Berechnung der mittleren freien Weglänge aus, indem wir alle Molekeln eines Gases bis auf eine ruhend und diese eine Molekel in bestimmter Richtung (x) durch das Gas fliegend denken. Wir stellen uns die Molekeln als harte Kugeln mit dem Durchmesser σ vor. Für den Mittelpunkt der einen fliegenden Kugel sind also Kugeln vom Radius σ um die Mittelpunkte der ruhenden Kugeln undurchdringlich. Jede ruhende Molekel bedeutet eine dem Mittelpunkte der fliegenden Molekel entgegengestellte undurchdringliche Scheibe der Fläche $\pi\sigma^2$. Die Raumeinheit mit n Molekeln enthält (wenn

sie klein genug gewählt wird, so daß Überdeckungen wegfallen) eine undurchdringliche Fläche $n\pi\sigma^2$. Auf eine Länge l in der Bewegungsrichtung und die Flächeneinheit als Querschnitt kommt die undurchdringliche Fläche $ln\pi\sigma^2$. Wenn diese Fläche gleich der ganzen Flächeneinheit geworden ist, ist l eine Art Mittelwert der freien Weglänge

$$\bar{l} = \frac{1}{n\pi\sigma^2}\,. \tag{1}$$

Daß diese Größe der Mittelwert der freien Weglänge im üblichen Sinne der Mittelung ist – immer noch in dem nicht ganz zutreffenden Modell, in dem alle Molekeln bis auf eine ruhen – sehen wir an folgender Rechnung. Denken wir uns die eine fliegende Molekel in Z Fällen unter etwas verschiedenen zufällig verteilten Bedingungen. Von diesen Z Molekeln werden einige bald, andere nach längerem Wege durch einen Stoß aus der ursprünglichen Bahn herausgeworfen werden. Die Zahl Z der in der ursprünglichen Bahn laufenden Molekeln nimmt mit dem Wege x ab. Da in einer Schicht der Dicke $\mathrm{d}x$ der Anteil $n\pi\sigma^2\mathrm{d}x$ der Flächeneinheit versperrt ist, ändert sich Z auf der Strecke $\mathrm{d}x$ um

$$\mathrm{d}Z = -n\pi\sigma^2 Z\,\mathrm{d}x;$$

es ist also

$$Z = Z_0\, e^{-n\pi\sigma^2 x}, \tag{2}$$

wo Z_0 die Anzahl der Molekeln am Anfang $x = 0$ ist. Den mittleren Weg $\bar{l}$ erhalten wir, indem wir jeden vorkommenden Weg x mit der Anzahl der Fälle multiplizieren, in denen er vorkommt, diese Produkte addieren und das Ergebnis durch die Anzahl aller Fälle dividieren

$$\bar{l} = -\frac{\int x\,\mathrm{d}Z}{Z_0}\,.$$

Eine Teilintegration liefert

$$\bar{l} = \int \frac{Z}{Z_0}\,\mathrm{d}x - \left[x\,\frac{Z}{Z_0}\right],$$

wobei der Ausdruck in der eckigen Klammer als Differenz

des Wertes bei $x = 0$ und bei $x = \infty$ $(Z = 0)$ zu bilden ist, also Null wird. Wir erhalten so

$$l = \int_0^\infty e^{-n\pi\sigma^2 x}\, \mathrm{d}x = \frac{1}{n\pi\sigma^2}$$

in Übereinstimmung mit Gleichung (1).

Ein genaueres Modell, bei dem die Bewegung aller Molekeln berücksichtigt würde, gäbe den gleichen Ausdruck multipliziert mit einem Faktor, der etwas kleiner ist als 1 (Clausius).

Bei einem Gas von 0° C und Atmosphärendruck ist $n \approx 3 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$; wählen wir $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$, so erhalten wir für die mittlere freie Weglänge etwa $10^{-5}\,\mathrm{cm}$. Durchmesser zu mittlerem Abstand zu mittlerer Weglänge verhalten sich etwa wie 1 : 10 : 300. In einem guten Vakuum ist n mehrere Zehnerpotenzen niedriger; wir erhalten dann eine Weglänge, die groß ist gegen die Gefäßdimensionen. In einem guten Vakuum finden also verglichen mit den Stößen gegen die Wände nur wenig Zusammenstöße der Molekeln untereinander statt.

Es gibt eine Reihe von Eigenschaften der Gase, die mit der freien Weglänge zusammenhängen. Die Messung dieser Eigenschaften erlaubt eine Bestimmung von l und damit eine neue Methode, die Zahl der Molekeln zu schätzen.

Die *innere Reibung* einer Flüssigkeit oder eines Gases beruht darauf, daß rascher bewegte Schichten Kräfte ausüben auf die langsamer bewegten (und diese beschleunigen, soweit nicht andere Kräfte ihnen entgegenwirken). Umgekehrte Kräfte üben die langsamer bewegten Schichten auf die rascher bewegten Schichten aus. Die Schichten mögen in der y-Richtung strömen und die Geschwindigkeit v_0 eine Funktion von x sein. Auf jede Flächeneinheit senkrecht zur x-Richtung wird dann eine Reibungskraft R ausgeübt, die dem Geschwindigkeitsgefälle proportional ist

$$R = \pm \eta \frac{\mathrm{d}v_0}{\mathrm{d}x}. \tag{3}$$

Der Faktor η heißt Koeffizient der inneren Reibung.

Die atomistische Deutung dieser Erscheinung ist die folgende: Durch die gedachte Flächeneinheit fahren von beiden Seiten her Molekeln. Außer der Geschwindigkeit v_1 ihrer ungeordneten Molekularbewegung haben sie noch die Geschwindigkeit v_0 der geordneten Bewegung. Die von der einen Seite her kommenden Molekeln haben eine andere Geschwindigkeit v_0 als die von der anderen Seite her kommenden. Das bedeutet eine Impulsübertragung durch die Fläche hindurch. Der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit übertragene Impuls ist die in (3) angegebene auf die Flächeneinheit wirkende Kraft R.

Wir führen danach eine Berechnung dieser Kraft aus. Eine Molekel, die den Weg l zurückgelegt hat und deren Bewegungsrichtung durch das Verhältnis u/c der x-Komponente der Geschwindigkeit zur Geschwindigkeit selbst bezeichnet ist, bringt eine Geschwindigkeit mit, deren y-Komponente

$$v = v_0 \left(x - \frac{l u}{c} \right) + v_1$$

ist (die Klammer enthält den Wert der Veränderlichen, von der v_0 abhängt). Wenn l klein genug ist, können wir

$$v = v_0 (x) + v_1 - \frac{l u}{c} \frac{\mathrm{d} v_0}{\mathrm{d} x}$$

schreiben. Haben wir in der Raumeinheit $n (c, u)$ Molekeln der durch c und u bezeichneten Art, so fahren in der Zeiteinheit $| n (c, u) \cdot u |$ durch die gedachte Flächeneinheit. Sie übertragen den Impuls

$$n (c, u) \, \mu \left(u v_0 + u \bar{v}_1 - \frac{l u^2}{c} \frac{\mathrm{d} v_0}{\mathrm{d} x} \right)$$

in der positiven x-Richtung durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit. Darin ist $\bar{v}_1 = 0$ und $\bar{l}$ die mittlere freie Weglänge. Führen wir in der Kraft

$$R = \pm \sum n (c, u) \, \mu \left(u v_0 - \frac{l u^2}{c} \frac{\mathrm{d} v_0}{\mathrm{d} x} \right)$$

die Summation zunächst bei festem c über die möglichen Richtungen aus, so fällt das in u lineare Glied weg und der

Mittelwert von u^2 ist $c^2/3$; es wird also mit der Zahl $n\,(c)$ der Molekeln mit der Geschwindigkeit c in der Raumeinheit:

$$R = \pm \sum n\,(c)\,\mu \frac{l\,c}{3}\,\frac{\mathrm{d}v_0}{\mathrm{d}x}.$$

Die Summation über die verschiedenen Geschwindigkeiten c liefert, wenn $\bar{l}$ von c unabhängig ist:

$$R = \pm\, n\mu \frac{\bar{l}\,\bar{c}}{3}\,\frac{\mathrm{d}v_0}{\mathrm{d}x}.$$

Der Vergleich mit der Definition (3) des Koeffizienten η der inneren Reibung ergibt für diesen

$$\eta = \frac{1}{3}\,n\mu\,\bar{l}\,\bar{c} = \frac{1}{3}\,\varrho\,\bar{l}\,\bar{c}; \tag{4}$$

$\varrho = n\mu$ ist dabei die Dichte des Gases. Mit der Näherungsformel (1) wird

$$\eta = \frac{\mu\bar{c}}{3\,\pi\sigma^2}. \tag{5}$$

Die innere Reibung eines Gases ist danach (mit $\bar{c}$) *proportional* $\sqrt{T}$ *und vom Druck unabhängig.* Bei höherem Druck sind zwar mehr Molekeln da; sie kommen aber weniger weit her und bringen deshalb geringere Impulsunterschiede mit.

Aus dem gemessenen Wert der inneren Reibung eines Gases entnimmt man $\bar{l}$ ($\bar{c}$ ist bekannt, vgl. Abschnitt 3) und $n\sigma^2$. Aus der Annahme, daß in der Flüssigkeit die Molekeln sich berühren, entnimmt man unter Berücksichtigung des Dichteverhältnisses von Gas und Flüssigkeit $n\sigma^3$. Aus beiden Größen $n\sigma^2$ und $n\sigma^3$ gewinnt man n. *Die Messung der inneren Reibung ermöglicht so eine Schätzung der Zahl der Molekeln* (so schätzte Loschmidt sie ab).

6. Freie Weglänge und andere Transportvorgänge

Die Überlegung, die wir eben für die innere Reibung der Gase anstellten, läßt sich auch anwenden auf andere Fälle, bei denen eine Größe, die in einer bestimmten Richtung (der x-Richtung) ein Gefälle hat, in dieser Richtung durch die Molekularbewegung in einem Gase übertragen wird. Sei $g\,(x)$

der Wert dieser Größe bezogen auf die Raumeinheit, also auch Wert der Größe je Teilchen multipliziert mit der Anzahl der Teilchen je Raumeinheit, und zwar aller Teilchen oder einer bestimmten herausgegriffenen Gruppe von Teilchen.

Greifen wir zunächst die Teilchen mit der Geschwindigkeit c und der Geschwindigkeitskomponente u in der x-Richtung heraus und nennen wir $g(x)$ den auf diese Teilchen entfallenden Anteil der betrachteten Größe. Von dieser Größe wird an der Stelle x in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurch übertragen

$$g\left(x - \frac{lu}{c}\right) u = u \cdot g(x) - \frac{lu^2}{c} \cdot g'(x),$$

wo dg/dx durch g' abgekürzt ist. Fassen wir alle Teilchen gleicher Geschwindigkeit c, aber verschiedener Bewegungsrichtungen (verschiedener u) zusammen, so fällt das Glied mit u heraus; der Mittelwert von u^2 wird $c^2/3$. Diese Teilchen übertragen also in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit

$$-\frac{1}{3}\,\bar{l}c \cdot g'(x),$$

wo g sich auf die Gesamtheit der jetzt betrachteten Teilchen bezieht. Fassen wir schließlich auch die Teilchen verschiedener Geschwindigkeit zusammen, so erhalten wir (wenn wir $\bar{l}$ als von c unabhängig ansehen) als je Zeit- und Flächeneinheit übertragene Größe:

$$\Gamma = -\frac{1}{3}\,\bar{l}\bar{c} \cdot g'(x).$$

Beim Gefälle $-g'$ einer Größe g wird je Zeit- und Flächeneinheit eine Größe

$$\Gamma = -Dg' \tag{1}$$

übertragen, wobei

$$D = \frac{1}{3}\,\bar{l}\bar{c} \tag{2}$$

ist.

Die im vorigen Abschnitt betrachtete *innere Reibung der Gase* ist ein besonderer Fall hiervon. Die zu betrachtende

Größe g ist der zu der ungeordneten Bewegung je Raumeinheit hinzukommende Impuls

$$g = \varrho v_0 .$$

Der je Zeit- und Flächeneinheit übertragene Impuls wird nach (1) dann

$$\Gamma = -\varrho D \frac{\mathrm{d} v_0}{\mathrm{d} x}$$

und der Koeffizient der inneren Reibung (durch $R = \pm \eta \, \mathrm{d} v_0 / \mathrm{d} x$ definiert)

$$\eta = \varrho D = \frac{1}{3} \varrho \bar{l} \bar{c} .$$

Bei der *Wärmeleitung der Gase* wird Energie der Molekeln in Richtung des Temperaturgefälles übertragen. Wir stellen uns eine stationäre Wärmeströmung in der x-Richtung vor mit einem Temperaturgefälle $-\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$. Die je Zeit- und Flächeneinheit übertragene Wärmeenergie Γ hängt gemäß

$$\Gamma = -\varkappa \frac{\mathrm{d} T}{\mathrm{d} x} \tag{3}$$

mit dem Wärmeleitvermögen $\varkappa$ zusammen. Die in der Raumeinheit enthaltene Wärmeenergie können wir bis auf eine doch gleichgültige additive Konstante in der Form

$$g = \varrho c_v T$$

mittels Dichte ϱ und spezifischer Wärme c_v ausdrücken. Der Druck des Gases ist von x unabhängig; also ist auch ϱT von x unabhängig. Würden wir in $g = \varrho c_v T$ die jeweilige ortsabhängige Dichte und Temperatur einsetzen, so hätte g gar kein Gefälle. Dieses g ist aber auch nicht die Größe, deren Übertragung betrachtet wird. Wir sehen es so ein: Auf die gedachte Trennungsfläche senkrecht zur x-Richtung treffen von der einen Seite her Molekeln mit im Mittel höherer Energie aber in geringerer Anzahl, von der anderen Seite her Molekeln mit im Mittel niedrigerer Energie aber in größerer Anzahl. Trotzdem kommt es im Mittel nicht zu einem Durchtritt von Molekeln, da ein auftretender Druckunterschied sofort ausgeglichen würde. Als in der

Raumeinheit enthaltene Energiegröße im Sinne unserer Überlegungen haben wir also

$$g = \varrho c_v T$$

anzusehen, wo ϱ nicht vom Ort abhängt, sondern die Dichte an oder in der Nähe der Trennungsfläche ist. Durch Vergleich von

$$\Gamma = -D g'$$

mit (3)

$$\Gamma = -\varkappa T'$$

folgt jetzt

$$\varkappa = \varrho c_v D;$$

durch Vergleich mit dem Ausdruck

$$\eta = \varrho D$$

für den Koeffizienten der inneren Reibung folgt schließlich

$$\varkappa = c_v \eta .$$

Angesichts der Näherungen in unseren Überlegungen erwarten wir nicht, daß diese Beziehung vollkommen genau für die empirischen Werte gilt. Sie ist aber leidlich gut erfüllt. Wir sehen: *Auch durch Messung des Wärmeleitvermögens kann man die mittlere freie Weglänge eines Gases bestimmen.*

Bei der *Diffusion* zweier Gase ineinander ist die zu betrachtende Größe g die Zahl n_1 oder n_2 der Teilchen einer Art je Raumeinheit. Die Temperatur sehen wir als konstant an, der Druck stellt sich immer wieder als konstant ein, damit bleibt die Summe $n_1 + n_2$ zeitlich und örtlich konstant. Die infolge der Diffusion je Zeit- und Flächeneinheit durchtretenden Teilchenzahlen sind:

$$\Gamma_1 = -D_1 \frac{\mathrm{d} n_1}{\mathrm{d} x}$$

$$\Gamma_2 = -D_2 \frac{\mathrm{d} n_2}{\mathrm{d} x} = D_2 \frac{\mathrm{d} n_1}{\mathrm{d} x}$$

mit

$$D_1 = \frac{1}{3} \bar{l}_1 \bar{c}_1$$

$$D_2 = \frac{1}{3} \bar{l}_2 \bar{c}_2 .$$

Im allgemeinen werden die mittleren Geschwindigkeiten $\bar{c}_1$ und $\bar{c}_2$ und die Weglängen $\bar{l}_1$ und $\bar{l}_2$ verschieden sein. Dann führt die Diffusion zunächst zu einem Dichtegefälle, das sich aber sofort durch eine geordnete Strömung ausgleicht. Beschränken wir uns zunächst auf den Fall $\bar{c}_1 \approx \bar{c}_2$, $\bar{l}_1 \approx \bar{l}_2$, also ungefähr gleiche Masse und Größe der beiden Teilchenarten – etwa Diffusion von Isotopen –, so erhalten wir

$$\Gamma_1 = -\Gamma_2 = -D\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}x}$$

mit

$$D = \frac{1}{3}\bar{l}\bar{c}.$$

Auch durch Messung des Diffusionskoeffizienten kann man die mittlere freie Weglänge bestimmen.

Sind die beiden Teilchenarten merklich verschieden, so kommt zu der Menge Γ_1, die durch Diffusion übergeht, noch die Menge

$$-\frac{n_1}{n}(\Gamma_1 + \Gamma_2),$$

die durch Strömung übergeht. Für die Gesamtmenge

$$\Gamma^1 = \Gamma_1 - \frac{n_1}{n}(\Gamma_1 + \Gamma_2) = \frac{n_2}{n}\Gamma_1 - \frac{n_1}{n}\Gamma_2$$

$$= -\left(\frac{n_2}{n}D_1 + \frac{n_1}{n}D_2\right)\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}x}$$

gilt also

$$\Gamma^1 = -D\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}x}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{n_2 D_1 + n_1 D_2}{n} = \frac{n_2\bar{c}_1\bar{l}_1 + n_1\bar{c}_2\bar{l}_2}{3n}.$$

Die mittleren freien Weglängen $\bar{l}_1$ und $\bar{l}_2$ finden wir mit der Überlegung des vorigen Abschnittes, indem wir (für $\bar{l}_1$) etwa ein Teilchen der ersten Art fliegen denken, die übrigen in Ruhe, und den durch die ruhenden versperrten Querschnitt beachten. Er enthält $n_1 \cdot \pi\sigma_1^2$ herrührend von den Teilchen

gleicher Art und $n_2 \cdot \pi\,[(\sigma_1 + \sigma_2)/2]^2$ herrührend von den Teilchen der anderen Art; so wird:

$$\bar{l}_1 = \frac{1}{\pi\left[n_1\sigma_1^2 + n_2\left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)^2\right]}$$

$$\bar{l}_2 = \frac{1}{\pi\left[n_2\sigma_2^2 + n_1\left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)^2\right]}.$$

7. Theorie der Zustandsgleichung

Die Transportvorgänge in Gasen, die mit der freien Weglänge zusammenhängen, konnten im Prinzip mit dem einfachen Modell verstanden werden, das die Molekeln als harte Kugeln behandelt. Wollen wir genauer sein, so müssen wir die Undurchdringlichkeit der Molekeln als Folge abstoßender Kräfte ansehen. Neben diesen abstoßenden Kräften gibt es noch anziehende Kräfte; sie bewirken, daß bei tiefen Temperaturen die Gase kondensieren. Beide Arten von Kräften bewirken schon im Gaszustand *Abweichungen vom Verhalten des idealen Gases*. Die genannten Kräfte lassen eine Zustandsgleichung (zwischen T, p, V) vom Typus der van der Waalsschen Gleichung (Wärmelehre, Abschn. 8) erwarten. Im Rahmen der kinetischen Gastheorie wollen wir jetzt wenigstens für geringe Dichten (also in der Nachbarschaft des idealen Gases) eine Zustandsgleichung theoretisch ableiten. Sie stimmt in dieser Näherung mit der van der Waalsschen überein.

Wir bedienen uns des „*Virialsatzes*“. Der Leser kennt gewisse allgemeine Sätze der Mechanik eines Systems von Massenpunkten. So folgt aus den Bewegungsgleichungen

$$m_l \ddot{\mathfrak{r}}_l = \mathfrak{K}_l$$

der einzelnen Teilchen durch Addition und Beachtung der Gleichheit von actio und reactio der Impulssatz, durch Multiplikation der Bewegungsgleichung mit $\dot{\mathfrak{r}}_l$ der Energiesatz und durch vektorielle Multiplikation mit $\mathfrak{r}_l$ der Drehimpulssatz. Der Virialsatz ist nicht von der gleichen All-

gemeinheit wie diese Sätze, sondern ist beschränkt auf Systeme aus sehr vielen Teilchen, die makroskopisch unverändert bleiben. Aus der Bewegungsgleichung der einzelnen Molekel

$$\mu \ddot{\mathfrak{r}} = \mathfrak{K}$$

folgt (jetzt durch skalare Multiplikation mit $\mathfrak{r}$):

$$\mu \mathfrak{r} \ddot{\mathfrak{r}} = \mathfrak{r} \mathfrak{K}$$

und unter Beachtung von

$$\frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} \mathfrak{r}^2 = \mathfrak{r} \ddot{\mathfrak{r}} + \dot{\mathfrak{r}}^2$$

die Beziehung:

$$\frac{\mu}{2} \frac{\mathrm{d}^2(\mathfrak{r}^2)}{\mathrm{d}t^2} = \mathfrak{r} \mathfrak{K} + \mu \dot{\mathfrak{r}}^2. \tag{1}$$

Bei einem Gas in festen Wänden, das makroskopisch sich mit der Zeit nicht ändert, wird bei der Summation über alle Teilchen die linke Seite null. Unter dieser ausdrücklich zu machenden Voraussetzung der makroskopischen Konstanz erhalten wir den Virialsatz in der Form

$$\sum \frac{\mu}{2} \dot{\mathfrak{r}}^2 = -\frac{1}{2} \sum \mathfrak{r} \mathfrak{K}. \tag{2}$$

Die Translationsenergie des Gases ist gleich dem halben Virial $(-\sum \mathfrak{r} \mathfrak{K})$ der Kräfte auf die Gasmolekeln. Sie bekommt eine einfache Form, wenn die Kraft, die auf ein Teilchen wirkt, aus Zentralkräften zusammengesetzt ist:

$$\mathfrak{K}_l = \sum_k \frac{\mathfrak{r}_l - \mathfrak{r}_k}{|\mathfrak{r}_l - \mathfrak{r}_k|} f_{lk} \qquad f_{lk} = f_{kl}.$$

Es wird nämlich

$$-\frac{1}{2} \sum \mathfrak{r} \mathfrak{K} = -\frac{1}{2} \sum |\mathfrak{r}_l - \mathfrak{r}_k| f_{lk},$$

wo rechts über alle Teilchenpaare summiert ist. Wenn die Teilchen gleich sind, können wir dafür

$$-\frac{1}{2} \sum \mathfrak{r} \mathfrak{K} = -\frac{1}{2} \sum r f(r) \tag{3}$$

schreiben, wo r der Abstand der Teilchen eines Paares ist.

Drücken wir die Bewegungsenergie in (2) durch die Temperatur aus und denken wir uns die Kräfte aus Zentralkräften und äußeren Kräften $\mathfrak{K}^{(a)}$ zusammengesetzt, so haben wir

$$NkT = -\frac{1}{3}\sum \mathfrak{r}\,\mathfrak{K}^{(a)} - \frac{1}{3}\sum r f(r). \tag{4}$$

Aus dieser Gleichung wird nun durch Berechnung des „äußeren Virials" $-\sum \mathfrak{r}\,\mathfrak{K}^{(a)}$ (über alle Teilchen summiert) und des „inneren Virials" $-\sum r f(r)$ (über alle Teilchenpaare summiert) die Zustandsgleichung.

Als äußere Kraft wirkt auf das Gas der Druck, den die Gefäßwände ausüben. Ohne ihn würde das Gas auseinandergehen, also makroskopisch nicht unverändert bleiben. Im Inneren des Gases heben sich die Druckkräfte auf; auf das Stück $d\mathfrak{f}$ der Oberfläche (der Vektor soll die Richtung der nach außen zeigenden Normalen haben) wirkt jedoch die Kraft $-p\,d\mathfrak{f}$. Der Druck gibt also zur Gleichung (4) den Beitrag

$$-\frac{1}{3}\sum \mathfrak{r}\,\mathfrak{K}^{(a)} = \frac{1}{3}\,p \oint\!\!\oint \mathfrak{r}\,d\mathfrak{f},$$

wobei das Integral über die ganze Oberfläche des Gaskörpers, also über die Gefäßwände zu erstrecken ist. Nach dem Gaußschen Integralsatz (Elektrik, Abschnitt 9) ist

$$\oint\!\!\oint \mathfrak{r}\,d\mathfrak{f} = \iiint \operatorname{div} \mathfrak{r}\,d\tau = 3\,V.$$

Der Beitrag des Druckes in (4) ist also pV. Die Zustandsgleichung (4) erhält jetzt die Form

$$pV = NkT + \frac{1}{3}\sum r f(r)$$

oder unter Einführung des Mittelwertes von $r f(r)$ und der Anzahl

$$\binom{N}{2} \approx \frac{1}{2} N^2$$

der Teilchenpaare

$$pV = NkT + \frac{1}{6} N^2 \overline{r f(r)}. \tag{5}$$

Ohne eine Wechselwirkungskraft zwischen den Teilchen erhalten wir die Zustandsgleichung des idealen Gases.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Teilchen von einem anderen bestimmten Teilchen den Abstand r hat, ist unter Benutzung der potentiellen Energie U:

$$\frac{4\pi e^{-\frac{U(r)}{kT}} r^2 \mathrm{d}r}{V},$$

dabei ist beachtet, daß fast im ganzen (großen) Volumen V die Exponentialfunktion gleich 1 ist ($U \to 0$ mit $r \to \infty$). Mit

$$f(r) = -\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}$$

wird der Mittelwert in Gleichung (5):

$$\overline{rf(r)} = -\frac{4\pi}{V}\int_0^\infty r^3 \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} e^{-\frac{U(r)}{kT}} \mathrm{d}r = \frac{4\pi kT}{V}\int_{r=0}^\infty r^3 \mathrm{d}e^{-\frac{U(r)}{kT}}.$$

Die Zustandsgleichung erhält damit die Form:

$$\text{(6)} \qquad pV = NkT\left[1 + \frac{2\pi}{3}\frac{N}{V}\int r^3 \mathrm{d}e^{-\frac{U(r)}{kT}}\right],$$

für ein Mol:

$$\text{(7)} \qquad pv = RT\left[1 + \frac{2\pi}{3}\frac{L}{v}\int r^3 \mathrm{d}e^{-\frac{U(r)}{kT}}\right].$$

Das Integral ist eine Funktion der Temperatur. Fassen wir den Faktor $2\pi L/3$ mit dem Integral als $b(T)$ zusammen, so haben wir die Zustandsgleichung

$$\text{(8)} \qquad pv = RT\left[1 + \frac{b(T)}{v}\right].$$

Unter einfachen Annahmen über den Verlauf des Potentials U können wir die Integration genähert ausführen. So, wenn U den in Abb. 2 angedeuteten Verlauf hat, also U bis kurz vor $r = \sigma$ den Wert ∞ und von kurz hinter $r = \sigma$ ab den Wert 0 hat. Wir können dann $r^3 = \sigma^3$ vor das Integral ziehen und finden:

$$\int_0^\infty r^3 \mathrm{d}e^{-\frac{U(r)}{kT}} = \sigma^3,$$

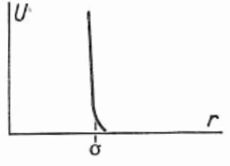


Abb. 2. Beispiel für Wechselwirkung der Molekeln

also:

$$pv = RT\left(1 + \frac{2\pi\sigma^3}{3}\,\frac{L}{v}\right).$$

Die gemachte Annahme entspricht dem Fall harter Kugeln mit dem Radius $\sigma/2$. $\pi\sigma^3/6$ ist das Volumen einer dieser Kugeln, $2\pi\sigma^3 L/3$ das vierfache Gesamtvolumen der in einem Mol enthaltenen Kugeln; wir nennen es b. So wird

$$\frac{pv^2}{v+b} = RT,$$

genähert

$$p\,(v-b) = RT. \tag{9}$$

Wenn Abstoßungs- und Anziehungskräfte nur unmittelbar an der Oberfläche der Kugeln wirken, die die Molekeln idealisieren, so hat für geringe Dichten die Zustandsgleichung die Form (9), *wo b das vierfache Gesamtvolumen der im Mol enthaltenen Kugeln ist.*

Wir betrachten jetzt den Fall, daß U/kT im ganzen Integrationsgebiet klein ist. Ersetzen wir die Exponentialfunktion durch $1-(U/kT)$, so wird

$$\frac{2\pi L}{3}\int_0^\infty r^3 \mathrm{d}e^{-\frac{U(r)}{kT}} = -\frac{2\pi L}{3\,kT}\int_0^\infty r^3 \mathrm{d}U(r) = -\frac{a}{RT},$$

wo a von T unabhängig ist.

Wenn U für kleine r abnimmt, für größere r zunimmt, so ist $a > 0$. Die Zustandsgleichung wird jetzt

$$pv = RT - \frac{a}{v}.$$

Wenn die Kräfte nur schwach sind (und die Temperatur nicht zu niedrig), *hat die Zustandsgleichung die Form*

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT. \tag{10}$$

Als Annäherung an das wirkliche Verhalten der Molekeln betrachten wir eine Potentialfunktion $U(r)$, die bei $r = \sigma$ rasch von $+\infty$ zu einem endlichen Werte W abnimmt, dann keine Werte von großem Betrag mehr annimmt und schließ-

lich null wird (Abb. 3). Das Integral in (7) zerlegen wir in zwei Teile, im ersten ersetzen wir r durch σ und erhalten

$$\int_1 r^3 \, \mathrm{d} e^{-\frac{U(r)}{kT}} = \sigma^3 e^{-\frac{W}{kT}};$$

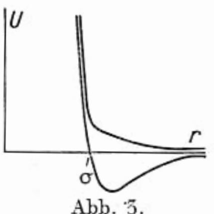


Abb. 3. Zwei Beispiele für Wechselwirkung der Molekeln

im zweiten ersetzen wir die Exponentialfunktion durch $1-(U/kT)$ und erhalten

$$\int_2 r^3 \, \mathrm{d} e^{-\frac{U(r)}{kT}} = -\frac{1}{kT} \int r^3 \, \mathrm{d} U,$$

worin das Integral von T unabhängig ist. Ersetzen wir auch $e^{-W/kT}$ durch die zwei ersten Glieder der Entwicklung nach W/kT, so erhalten wir die Zustandsgleichung

$$pv = RT\left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v}$$

oder

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \frac{v^2}{v+b} = RT. \tag{11}$$

a ist positiv, wenn für $r > \sigma$ im wesentlichen Anziehung herrscht. Für $v \gg b$ stimmt (11) überein mit der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \tag{12}$$

Die van der Waalssche Zustandsgleichung, soweit sie Aussagen für geringe Dichten macht, entspricht der Annahme von Abstoßungskräften, die nur in einem engen Abstandsbereich wirken, und der Annahme von nicht zu starken Anziehungskräften weiter außen. Bei genügend hohen Temperaturen können diese Anziehungskräfte auch stärker sein.

Zweites Kapitel

VERSAGEN DER KLASSISCHEN THEORIE BEIM ENERGIEINHALT DER KÖRPER UND BEI DER STRAHLUNG

8. Energieinhalt der Körper

Der Energieinhalt E von Körpern in Abhängigkeit von der Temperatur wird aus Messungen der spezifischen Wärme erschlossen. Sehen wir E als Funktion von T und V (Volumen) an, so ist

$$\frac{\partial E}{\partial T} = M c_v .$$

Die bekannten *Regeln über die Molwärmen* $m c_v$ *der Gase* (Wärmelehre, Abschnitt 20) – $m c_v = 3\,R/2$ bei einatomigen, $m c_v = 5\,R/2$ bei zweiatomigen, $m c_v = 3\,R$ bei mehratomigen Gasen nicht zu niedriger Temperatur – ergeben für den mittleren Energieinhalt der einzelnen einatomigen Molekel $\bar{\varepsilon} = 3\,kT/2$, der zweiatomigen Molekel $5\,kT/2$, der mehratomigen Molekel $3\,kT$ (bis auf eine additive Konstante). Die kinetische Gastheorie gab (Abschnitt 3) für die Translationsenergie $\mu \overline{v^2}/2 = 3\,kT/2$. Bei den einatomigen Gasen können wir den gesamten gemessenen Energieinhalt als Translationsenergie deuten; die Molekeln verhalten sich wie Massenpunkte. Bei den zwei- und mehratomigen Gasen ist außer der Translationsenergie noch eine andere Energie vorhanden. Die Werte $3\,kT/2$, $5\,kT/2$, $6\,kT/2$ legen es nahe, den Energieinhalt mit der Zahl der Freiheitsgrade der starr gedachten Molekel in Zusammenhang zu bringen. Ein Massenpunkt hat 3, die starre Verbindung zweier Massen hat 5, ein anderer starrer Körper hat 6 Freiheitsgrade. Unsere empirischen Regeln besagen also: *auf jeden Freiheitsgrad der starr gedachten Molekeln eines Gases kommt im Mittel die Energie* $kT/2$. Bei den zweiatomigen Gasen kommt auf die Rotationsenergie je Molekel kT, bei den mehratomigen $3\,kT/2$. Schwingungsenergie tritt nach dieser Deutung nicht

in Erscheinung. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Molwärme der zwei- und der mehratomigen Gase auf $3\,R/2$ ab, während die der einatomigen den Wert $3\,R/2$ behält. Es sieht so aus, als gäben *bei tiefen Temperaturen die Rotationen* der Molekeln *keinen Beitrag zum Energieinhalt* mehr, während in Übereinstimmung mit der kinetischen Gastheorie die Translationen den Beitrag $3\,kT/2$ je Molekel behalten.

Die *Dulong-Petitsche Regel über die Atomwärme der festen Elemente* – $mc = 3\,R$ – gibt als Energieinhalt je Atom $\bar{\varepsilon} = 3\,kT$. Diese Energie muß Schwingungsenergie sein, die im Gegensatz zu den Gasmolekeln hier in Erscheinung tritt. Auch die Atomwärme der festen Elemente nimmt bei tiefen Temperaturen ab, und zwar gegen null, als wirkten bei tiefen Temperaturen die Schwingungen der Molekeln gegeneinander nicht mehr mit.

Diese Regeln für die spezifischen Wärmen lassen sich auf dem Boden der klassischen statistischen Mechanik nur zum Teil erklären. Wir wollen jetzt prüfen, was diese Theorie über die Energieinhalte der Körper aussagt.

Die statistische Mechanik zeigt, daß mechanischen Systemen sehr vieler Freiheitsgrade Eigenschaften zukommen, die den thermischen Eigenschaften der Körper – wie Temperatur und Entropie – analog sind. Die statistische Thermodynamik führt diese thermischen Eigenschaften dann auf die genannten mechanischen Eigenschaften zurück (Wärme, sechstes Kapitel). Die Berechnung der thermischen Eigenschaften mit Hilfe der statistischen Mechanik (Wärme, siebentes Kapitel) erfordert die Abzählung von gleichberechtigten Fällen für den genauen Einzelzustand eines Systems vieler Freiheitsgrade. Die klassische Mechanik beschreibt den Einzelzustand erschöpfend durch Angabe der Koordinaten $q_1, q_2 \ldots$ und der Impulse $p_1, p_2 \ldots$ der Bestandteile des Systems und mißt die Zahl der Fälle durch die „Phasenausdehnung", den Inhalt des Teiles des „Phasenraumes" mit den Koordinaten $q_1, q_2 \ldots p_1, p_2 \ldots$, der den betrachteten Einzelzuständen entspricht. Als Folge dieser Abzählung der Fälle mittels der Phasenausdehnung ergeben sich Sätze über die Abhängigkeit des Energieinhaltes von

der Temperatur: Besteht das System aus Massenpunkten, zwischen denen irgendwelche (oder keine) Kräfte wirken, so kommt auf jeden Freiheitsgrad die mittlere kinetische Energie $kT/2$. Führt das System außer Translationen und Rotationen keine anderen Bewegungen aus als Schwingungen mit kleinen Amplituden, so kommt auf jeden Freiheitsgrad im Mittel die kinetische Energie $kT/2$, auf jeden schwingenden Freiheitsgrad außerdem die potentielle Energie $kT/2$.

Eine Molekel aus N Massenpunkten hat $3\,N$ Freiheitsgrade. Die Translationen und die Rotationen sind (für $N \geqq 3$ und nicht geradlinige Anordnung) durch 6 Koordinatenangaben beschrieben; $3\,N-6$ der Koordinaten entsprechen den schwingenden Freiheitsgraden. Die mittlere Energie wäre also

$$\frac{1}{2}\left[3\,N + (3\,N - 6)\right] kT = (3\,N - 3)\,kT.$$

Dies stimmt nicht mit der Erfahrung überein. Diese zeigt bei gewöhnlichen Temperaturen für die nicht schwingenden Freiheitsgrade zwar je den Beitrag $kT/2$, für die schwingenden Freiheitsgrade aber gar keinen Beitrag (statt kT). Ein fester Körper aus N gleichen Atomen hat $3\,N$ Freiheitsgrade, denen (bis auf 6) allen auch Schwingungen entsprechen. Die klassische statistische Mechanik gibt als Energieinhalt $3\,NkT$ in Übereinstimmung mit der Dulong-Petitschen Regel.

Dafür, daß bei tieferen Temperaturen die Wärmekapazität fester Körper unter den Wert $3\,Nk$ sinkt, also *die Schwingungen einen geringeren und bei ganz tiefen Temperaturen gar keinen Beitrag zur Energie geben, und dafür, daß bei Gasen die Schwingungen* der Molekeln bei gewöhnlichen (und tiefen) Temperaturen *keinen Beitrag zur Energie geben, gibt die klassische statistische Mechanik keine Erklärung.*

Man kann versuchen, einen Zusammenhang zwischen dem Nichtmitwirken der Schwingungen in beiden Fällen herzustellen. Die Schwingungen der festen Körper unterscheiden sich von den Schwingungen der Gasmolekeln dadurch, daß die Frequenzen der ersteren in der Hauptsache

viel niedriger liegen als die der zweiten. Bei den festen Körpern schwingen ausgedehnte Teile der Körper gegeneinander („elastische" oder „akustische" Schwingungen), bei den Gasen schwingen Atome gegeneinander. Schwingungen niedriger Frequenz ν scheinen nur bei tiefen Temperaturen nicht mitzuwirken, Schwingungen höherer Frequenz auch bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht. Eine Bestätigung findet diese Auffassung in der Tatsache, daß die spezifische Wärme des Diamants, der im Zusammenhang mit seiner hohen Festigkeit höhere Schwingungsfrequenzen hat, noch unter dem Regelwert liegt, und in der Tatsache, daß die spezifische Wärme von solchen Gasen, bei denen die Schwingungen mit niedrigerer Frequenz zu erwarten sind, bei höheren Temperaturen über den Regelwert ansteigt. Es scheint darauf anzukommen, ob das Verhältnis ν/T groß oder klein ist. *Nur bei kleinem Wert von ν/T wirkt die Schwingung beim Wärmeinhalt mit.*

Ähnlich wie beim Energieinhalt der Körper liegen die Verhältnisse bei der Strahlung. Dort haben sie zur Entdeckung des Wirkungsquantums geführt. Wir wollen darum auch hier zunächst die Verhältnisse bei der Strahlung betrachten und dann wieder auf die spezifische Wärme zurückkommen.

9. Plancksches Strahlungsgesetz

Die Strahlung in einem Hohlraum, dessen Wände auf der Temperatur T gehalten werden, ist homogen, isotrop und unpolarisiert. Ihre Energiedichte u und deren Verteilung auf die Frequenzen

$$u = \int \mathfrak{u} \, d\nu$$

ist allein durch die Temperatur bestimmt (Satz von Kirchhoff). Theoretische Untersuchungen über die universelle Funktion $\mathfrak{u}(\nu, T)$ zeigen, daß sie die Form haben muß:

$$\mathfrak{u}(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \tag{1}$$

(Wiensches Verschiebungsgesetz, Wärmelehre Abschnitt 65).

Die Energie der Strahlung in einem Hohlraum kann man auffassen als Energie des elektromagnetischen Feldes; die auftretenden Frequenzen sind die Eigenschwingungen dieses Feldes. Ist V das Volumen des Hohlraumes und

$$V \cdot \mathfrak{z}(\nu)\,\mathrm{d}\nu$$

die Anzahl der Eigenschwingungen des Feldes im Frequenzintervall $\mathrm{d}\nu$, ist ferner $\bar{\varepsilon}(\nu, T)$ die mittlere Energie, die eine Eigenschwingung der Frequenz ν bei der Temperatur T hat, so wird der Energieinhalt des Hohlraumes im Frequenzintervall $\mathrm{d}\nu$:

$$V\mathfrak{u}(\nu, T) = V\mathfrak{z}(\nu)\,\bar{\varepsilon}(\nu, T)\,\mathrm{d}\nu,$$

also

$$\mathfrak{u} = \mathfrak{z}(\nu)\,\bar{\varepsilon}(\nu, T).$$

Die Abzählung der Eigenschwingungen (Wärmelehre, Abschnitt 65) ergibt

$$\mathfrak{z}(\nu) = \frac{8\pi}{c^3}\,\nu^2$$

und damit

$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi}{c^3}\,\nu^2\,\bar{\varepsilon}(\nu, T). \tag{2}$$

Da die Eigenschwingungen des elektromagnetischen Feldes harmonisch sind, ergibt die statistische Thermodynamik mit der Abzählung der Fälle nach Maßgabe der Phasenausdehnung die Gleichverteilung der Energie auf die Eigenschwingungen, und zwar erhält jede die mittlere Energie

$$\bar{\varepsilon} = kT. \tag{3}$$

So folgt die *Rayleighsche Strahlungsformel:*

$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi}{c^3}\,\nu^2 kT. \tag{4}$$

Sie wird für kleine Werte von ν/T durch die Erfahrung bestätigt, versagt aber vollkommen für höhere Frequenzen, insbesondere zeigt sie nicht den charakteristischen Abfall der Energiedichte nach höheren Frequenzen hin.

Die Wirklichkeit weicht von der theoretischen Strahlungsformel (4) in dem Sinne ab, daß die Eigenschwingungen mit höheren Werten ν/T weniger Energie erhalten als dem Gleichverteilungssatz entspricht. Die Vorschrift, Fälle mittels der Phasenausdehnung abzuzählen, ist anscheinend nicht bestätigt.

Planck ersetzt diese Vorschrift durch eine ganz andere: Die Energie einer harmonischen Schwingung ist ein ganzzahliges Vielfaches einer der Frequenz proportionalen Energiestufe:

$$\varepsilon_n = n \cdot h\nu; \tag{5}$$

jeder solche Energiezustand zählt als ein Fall. Die Berechnung der mittleren Energie im Temperaturgleichgewicht ergibt dann

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum\limits_n \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum\limits_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}.$$

Mit der Einführung der „Zustandssumme"

$$Z = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

als Abkürzung ist

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\ln Z.$$

Die Ausrechnung von

$$Z = \sum_n (e^{-\beta h\nu})^n = \frac{1}{1-e^{-\beta h\nu}}$$

ergibt

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} \tag{6}$$

und mit (2) das *Plancksche Strahlungsgesetz*:

$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi}{c^3}\,\frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}. \tag{7}$$

Die Abhängigkeit der Funktionen (6) und (7) von der Temperatur ist durch den linken Teil der Abb. 4 angegeben (Abszisse $kT/h\nu$, Ordinate $\bar{\varepsilon}/h\nu$). Die Funktion (6) oder (7) läßt sich für kleine ν/T durch die Potenzreihenentwicklung der Exponentialfunktion annähern; es wird

$$\bar{\varepsilon} = kT.$$

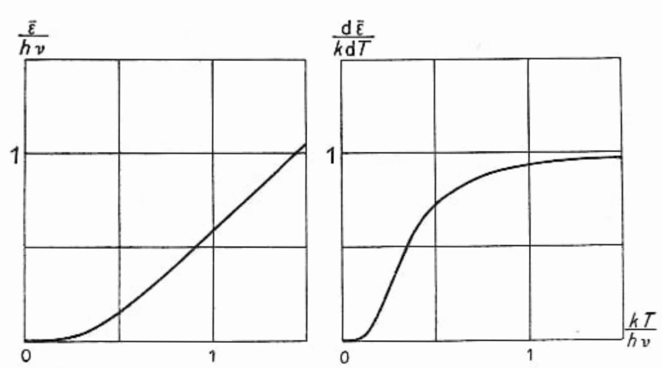


Abb. 4. Mittlere Energie und spezifische Wärme eines Oszillators

Wenn ν/T klein ist, macht es eben keinen Unterschied, ob die Energien der Eigenschwingungen die diskreten Werte (5) haben oder stetig verteilt sind, wie in der klassischen Theorie. Die Annäherung des anderen Grenzfalles großer ν/T

$$\bar{\varepsilon} = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

führt auf die Wiensche Strahlungsformel

$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{8}$$

Die Plancksche Hypothese, daß bei einer harmonischen Schwingung nur die Energien $E = nh\nu$ als Fälle anzusehen sind, widerspricht der anschaulichen Vorstellung einer Schwingung. Daß die Einführung des Wirkungsquantums h ganz allgemein mit einer Abkehr von der anschaulichen Beschreibbarkeit einhergeht, hat sich erst im Laufe der Entwicklung klar herausgestellt.

10. Spezifische Wärme fester Körper

Die Schwierigkeiten, die die empirische Strahlungsformel $\mathfrak{u} = \mathfrak{u}(\nu, T)$ mit dem Abfall bei höheren Werten von ν/T der theoretischen Erklärung bot, sind sehr ähnlich den Schwierigkeiten bei der theoretischen Deutung der spezifischen Wärmen. Auch dort bekommen anscheinend Oszillatoren, bei denen ν/T groß ist, eine geringere Energie als dem Gleichverteilungssatz entspricht (Abschnitt 8).

In der *klassischen Theorie der spezifischen Wärme fester Körper* idealisieren wir den betrachteten Körper durch ein System von N Massenpunkten, die Schwingungen um eine Gleichgewichtslage ausführen können. Für kleine Amplituden können sie aus $3N$ Normalschwingungen zusammengesetzt werden. Bei der Temperatur T erhält jede Normalschwingung die Energie kT. Die ganze Energie ist:

$$E = 3NkT, \tag{1}$$

je Grammatom also $3RT$. Die klassische Theorie erklärt die Dulong-Petitsche Regel; sie erklärt nicht die Abweichung, die Diamant und einige andere Elemente leichten Atomgewichtes zeigen und auch nicht den Abfall der spezifischen Wärme, wenn man zu tiefen Temperaturen geht.

Diese Abweichungen finden ihre Erklärung, wenn man auf die Normalschwingungen die *Plancksche Hypothese* anwendet. Wir tun das zunächst in vereinfachter Form, indem wir nach *Einstein* (1907) den Körper durch ein *System von* $3N$ *einander gleichen Oszillatoren* der Frequenz ν idealisieren. Die Energie des Körpers wird dann

$$E = 3N\bar{\varepsilon},$$

wo für die mittlere Energie $\bar{\varepsilon}$ eines Oszillators jetzt nicht kT, sondern der aus der Planckschen Hypothese folgende Wert

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{2}$$

oder in anderer Schreibweise

$$\bar{\varepsilon} = kT \cdot P\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$

mit

$$P(x) = \frac{x}{e^x - 1} \tag{3}$$

einzusetzen ist. Die Energie wird also

$$E = 3\,NkT \cdot P\left(\frac{h\nu}{kT}\right). \tag{4}$$

Hinter dem Faktor $3\,NkT$ der klassischen Theorie oder der Dulong-Petitschen Regel steht ein weiterer Faktor $P(x)$ [$x = h\nu/kT$], der für kleine x den Wert 1 hat, für große x sich wie xe^{-x} verhält. Statt unser Modell durch eine Frequenz ν zu kennzeichnen, können wir es auch durch eine „charakteristische Temperatur" Θ kennzeichnen, so daß

$$h\nu = k\Theta$$

ist; die Gleichung für die Energie lautet dann

$$E = 3\,NkT \cdot P\left(\frac{\Theta}{T}\right) \tag{5}$$

mit dem Grenzwert $3\,NkT$ für $T \gg \Theta$ und $3\,Nk\Theta e^{-\Theta/T}$ für $T \ll \Theta$.

Durch Differentiation nach T erhalten wir den Ausdruck für die Wärmekapazität

$$Mc = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = 3\,Nk \cdot \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2} = 3\,Nk \frac{\left(\frac{\Theta}{2\,T}\right)^2}{\mathfrak{Sin}^2 \frac{\Theta}{2\,T}} \tag{6}$$

mit den Grenzwerten

$$Mc = \begin{cases} 3\,Nk & (T \gg \Theta) \\ 3\,Nk\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta}{T}} & (T \ll \Theta). \end{cases} \tag{7}$$

Setzen wir für M das Atomgewicht ein (N ist dann durch L zu ersetzen), so haben wir in (6) die Atomwärme vor uns. Der rechte Teil von Abb. 4 gibt den Verlauf von (6) wieder (Abszisse $T/\Theta = kT/h\nu$, Ordinate $Mc/3\,Nk = \mathrm{d}\,\bar{\varepsilon}/k\,\mathrm{d}T$).

Der durch (5) und (6) für tiefe Temperaturen angegebene exponentielle Abfall der Wärmekapazität wird durch die Erfahrung nicht bestätigt. Nach den Messungen, besonders den

von Nernst und Eucken (1909 und später) angestellten, ist die Wärmekapazität der dritten Potenz der Temperatur proportional. Eine solche Abweichung von der vereinfachten Theorie wundert uns nicht; denn in Wirklichkeit haben nicht alle Oszillatoren die gleiche Frequenz. Durch Annahme mehrerer Frequenzen wird der steile Abfall der Abb. 4 abgeschwächt.

Nach *Debye* (1912) berechnen wir die *Verteilung der Normalschwingungen auf die Frequenzen* ν in folgender Weise. Bei den Normalschwingungen niedrigerer Frequenz schwingen größere Teile des Körpers gegen andere größere Teile; wir können dafür den Körper als Kontinuum ansehen. Bei den Normalschwingungen hoher Frequenz ist die Phase schon bei benachbarten Atomen merklich verschieden; die Annäherung durch ein Kontinuum ist nicht mehr gut. Bei einem Kontinuum mit dem Volumen V ist die Zahl der Eigenschwingungen im Bereich $\mathrm{d}\nu$ bei Nichtbeachtung der Schwingungsrichtung (Wärmelehre, Abschnitt 65)

$$\mathfrak{Z}(\nu)\,\mathrm{d}\nu = \frac{4\pi}{c^3}\,V\nu^2\,\mathrm{d}\nu,$$

wo c die Wellengeschwindigkeit ist. Entsprechend setzen wir für die longitudinalen Wellen

$$\mathfrak{Z}_l(\nu)\,\mathrm{d}\nu = \frac{4\pi}{v_l^3}\,V\nu^2\,\mathrm{d}\nu,$$

wo v_l die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Wellen ist, und für die transversalen Wellen mit zwei unabhängigen Schwingungsrichtungen

$$\mathfrak{Z}_t(\nu)\,\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi}{v_t^3}\,V\nu^2\,\mathrm{d}\nu.$$

Die Zahl der Eigenschwingungen im Frequenzbereich $\mathrm{d}\nu$ wird also

$$\mathfrak{Z}(\nu)\,\mathrm{d}\nu = C V\nu^2\,\mathrm{d}\nu \qquad C = 4\pi\left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right). \tag{8}$$

Damit ergibt sich die Energie des Körpers unter Benutzung des Planckschen Mittelwertes der Energie (2) zu

$$E = \int \bar{\varepsilon}(\nu)\,\mathfrak{Z}(\nu)\,\mathrm{d}\nu$$

$$E = kT\cdot\int P\left(\frac{h\nu}{kT}\right)\mathfrak{Z}(\nu)\,\mathrm{d}\nu = CV\frac{(kT)^4}{h^3}\int \xi^2 P(\xi)\,\mathrm{d}\xi$$

oder, wenn wir den klassischen Wert als Faktor voranstellen,

$$E = 3NkT \cdot \frac{CV}{3N}\left(\frac{kT}{h}\right)^3 \int \xi^2 P(\xi)\,\mathrm{d}\xi\,. \tag{9}$$

Nehmen wir das Bild des Kontinuums ganz wörtlich, so haben wir die Integration von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$ oder von $\xi = 0$ bis $\xi = \infty$ vorzunehmen. Das Integral ist eine bestimmte Zahl ($\pi^4/15$), und wir finden

$$\begin{cases} E \sim VT^4 \\ Mc \sim VT^3 \end{cases} \tag{10}$$

(c ist hier wieder die spezifische Wärme). *Dieses T^3-Gesetz für die spezifische Wärme ist für tiefe Temperaturen durch die Erfahrung gut bestätigt.* Bei diesen tiefen Temperaturen erhalten nur die Normalschwingungen niedriger Frequenz merklich Energie, und für diese ist ja das Kontinuum eine gute Näherung.

Bei höheren Temperaturen erhalten auch die Schwingungen hoher Frequenz merklich Energie. Während im Kontinuum beliebig kurze Wellenlängen auftreten können, ist dies im Kristallgitter nicht der Fall. Die Gesamtzahl der Eigenschwingungen ist ja $3N$. Debye trägt nun der Abweichung des Kristalles vom Kontinuum dadurch Rechnung, daß er die Verteilung der Schwingungen auf die Frequenzen einfach vom Kontinuum übernimmt, aber nur Schwingungen bis zu einer Höchstfrequenz $\nu_{\max}$ zählt:

$$\mathfrak{Z}(\nu)\,\mathrm{d}\nu = \begin{cases} CV\nu^2\,\mathrm{d}\nu & (\nu < \nu_{\max}) \\ 0 & (\nu > \nu_{\max})\,. \end{cases} \tag{11}$$

Die Höchstfrequenz wird so bestimmt, daß die Gesamtzahl der Schwingungen $3N$ wird:

$$\int_0^{\nu_{\max}} \mathfrak{Z}(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 3N$$

$$\frac{1}{3}\,CV{\nu_{\max}}^3 = 3N$$

$${\nu_{\max}}^3 = \frac{9N}{CV}\,. \tag{12}$$

Mit der durch (11) angegebenen Verteilung der Schwingungen auf die Frequenzen wird die Energie des Körpers [vgl. (9)]:

$$E = 3NkT \cdot 3\left(\frac{h\nu_{\max}}{kT}\right)^{-3} \int_0^{h\nu_{\max}/kT} \xi^2 P(\xi)\,\mathrm{d}\xi$$

oder kürzer:

$$E = 3NkT \cdot D\left(\frac{h\nu_{\max}}{kT}\right) \tag{13}$$

mit

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \xi^2 P(\xi)\,\mathrm{d}\xi\,. \tag{14}$$

Hinter dem Wert $3NkT$ der klassischen Theorie steht ein Faktor $D(x)$, der für kleine x den Wert 1 hat und für $x = \infty$ den Wert $\pi^4/5x^3$ annimmt. Von den speziellen Eigenschaften des festen Körpers geht (außer N) nur die Frequenz $\nu_{\max}$ ein. Führen wir statt dessen wieder eine „charakteristische Temperatur" Θ gemäß

$$h\nu_{\max} = k\Theta$$

ein, so wird die Energie

$$E = 3NkT \cdot D\left(\frac{\Theta}{T}\right). \tag{15}$$

Für die Wärmekapazität erhalten wir in den Grenzfällen:

$$Mc = \begin{cases} 3Nk & (T \gg \Theta) \\ \dfrac{12\pi^4}{5} Nk\left(\dfrac{T}{\Theta}\right)^3 & (T \ll \Theta)\,. \end{cases} \tag{16}$$

Die allgemeine Gleichung lautet [Differentiation von (15) nach T]:

$$Mc = 3Nk\left[D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{\Theta}{T} D'\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right] = 3Nk\left[4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 3P\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right] \tag{17}$$

Für alle festen Körper erhalten wir die gleiche Formel, wenn wir T/Θ als „reduzierte Temperatur" einführen. Dieses Gesetz und die Formel (17) wird durch die Erfahrung befriedigend bestätigt. Es läßt sich so aus den Messungen der spezifischen Wärme die charakteristische Temperatur bestimmen. Bei den meisten Elementen liegt sie erheblich unter der

Zimmertemperatur. Nur bei Diamant, auch noch bei Be und B kommt sie der Zimmertemperatur nahe. Wegen der festen Bindung der Atome in diesen Stoffen liegen die Schwingungsfrequenzen im Mittel bei höheren Werten.

Abb. 5 gibt den Verlauf (D) von (17) wieder mit logarithmischer Temperaturskala als Abszisse und $Mc/3Nk$ als Or-

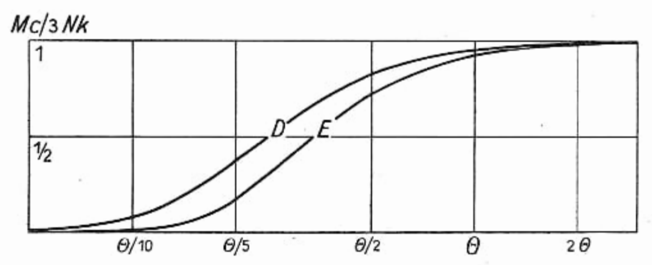


Abb. 5. Spezifische Wärme eines festen Körpers nach Debye und Einstein

dinate. Andere Wahl von Θ bedeutet waagrechte Verschiebung der Kurve. Zum Vergleich ist noch die Einsteinsche Kurve (E) angegeben.

Die wirkliche Verteilung der Frequenzen eines Kristallgitters kann von der des Kontinuums erheblich abweichen. Haben alle Atome des Gitters gleiche Masse, so sind die Abweichungen geringer. Besteht das Gitter aus zwei Atomarten mit sehr verschiedener Masse, so zerfällt das „Frequenzspektrum" in zwei Gebiete mit einer großen Lücke dazwischen. Der untere Teil ist von dem des Kontinuums nicht sehr verschieden. Man kann darum die spezifische Wärme solcher Kristalle für tiefe Temperaturen mit einer Debyekurve zur Deckung bringen, für höhere Temperaturen nähert sie sich langsamer dem Grenzwert als jene Debyekurve.

11. Quantenstatistik

Ein mechanisches System im Gleichgewicht mit der Temperatur T verhält sich so, als sei es Glied einer kanonischen Gesamtheit, in der jeder der möglichen Fälle des Systems mit

einer Wahrscheinlichkeit vorkommt, die bis auf einen für alle Fälle gemeinsamen Faktor durch

$$e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

gegeben ist; E_n ist die Energie des betrachteten Falles. Wenn man alle Fälle des Systems übersieht, kann man alle thermischen Größen berechnen, so wird z. B. die mittlere Energie

$$\overline{E} = \frac{\Sigma E_n e^{-\beta E_n}}{\Sigma e^{-\beta E_n}} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \ln \sum_n e^{-\beta E_n} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \ln Z .$$

Sie kann aus der Zustandssumme

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

leicht berechnet werden. Für sehr zusammengesetzte Systeme weicht die Energie E selbst vom Mittelwert $\overline{E}$ nicht merklich ab.

Die Sätze der allgemeinen statistischen Thermodynamik, an deren wichtigste wir oben erinnert haben, werden nun in der klassischen Statistik ergänzt durch eine bestimmte *Vorschrift, Fälle abzuzählen.* Die Zahl der Fälle, die ein bestimmtes Kontinuum von Zuständen umfaßt, wird durch die Ausdehnung des Gebietes gemessen, das die Bildpunkte dieser Zustände im Phasenraum einnehmen. Die Einheit, in der diese Ausdehnung gemessen wird, ist für viele Fragen gleichgültig, aber nicht für alle. Die Entropiekonstante der Gase, a im Ausdruck

$$S = \frac{M}{m}\left[\int \frac{m c_p \,\mathrm{d}T}{T} - R \ln p + a\right],$$

hängt von der Wahl der Einheit ab. Mit der Einheit h^3 im Phasenraum einer Molekel eines einatomigen Gases ergibt die Rechnung der statistischen Thermodynamik (Wärmelehre, Abschnitt 52)

$$S = kN\left[\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi\mu)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\right].$$

Je Freiheitsgrad ist hier eine Einheit h zugrundegelegt, die die Dimension Impuls · Länge = Energie · Zeit hat, also die

gleiche wie das Plancksche Wirkungsquant. Man kommt in Übereinstimmung mit der Erfahrung über die aus Dampfdruckmessungen gewonnenen Entropiekonstanten, wenn man für h das Plancksche Wirkungsquantum einsetzt.

Daß die Rolle des Wirkungsquantums h nicht nur darin besteht, eine Einheit für die Ausmessung des Phasenraumes bei der Abzählung der Fälle abzugeben, sondern in viel tiefergehender Weise unsere Vorstellung vom Geschehen im Kleinen abändert, zeigt das Strahlungsgesetz und die spezifische Wärme. Dort wird bei der Abzählung der Fälle das Kontinuum der Zustände ersetzt durch einzelne diskrete Zustände, beim einzelnen Oszillator mit den Energien $\varepsilon_n = n h \nu$, deren jeder als ein Fall zählt.

Diese Abzählung der Fälle gibt für hohe Temperaturen die mittlere Energie $\bar{\varepsilon} = kT$ für den einzelnen Oszillator. Dasselbe gibt die klassische Statistik mittels der Phasenausdehnung für alle Temperaturen. Diese Übereinstimmung der Quantenstatistik mit der klassischen Statistik bei hohen Temperaturen wollen wir genauer untersuchen. Nennen wir q die Auslenkung des Oszillators und p den Impuls, so ist die Energie

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\mu}{2}\omega^2 q^2$$

$(\omega = 2\pi\nu)$, und diese konstante Energie kann als

$$\varepsilon = \frac{\mu}{2}\omega^2 a^2 = \frac{b^2}{2\mu}$$

durch die Amplitude a und die Impulsamplitude b ausgedrückt werden. In der klassischen Statistik betrachten wir die Bahnen der Bildpunkte in der q, p-Ebene; es sind die Ellipsen $\varepsilon = \text{konst}$. Der Inhalt der zur Energie ε gehörigen Ellipse ist

$$\Phi = \pi a b = \pi \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu\omega^2}} \sqrt{2\mu\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\nu}.$$

Die Zahl der Fälle von der Energie 0 bis zur Energie ε ist bis auf einen Maßfaktor ε/ν. In der Quantenstatistik mit

$$\varepsilon_n = n \cdot h\nu \tag{1}$$

gibt es bis zur Energie ε eine ganze Zahl von Fällen, die die größte ganze Zahl

$$n \leqq \frac{\varepsilon}{h\nu}$$

ist. Für große Werte von $\varepsilon/h\nu$ stimmt diese Zahl mit der der klassischen Statistik überein, sobald man die Phasenausdehnung in Einheiten h mißt.

Beim Übergang von der klassischen Statistik zur Quantenstatistik des Oszillators wird ein stetig erfülltes Gebiet der Phasenebene von der Ausdehnung h ersetzt durch einen Fall mit fester Energie. Diese „Korrespondenz" der Quanten-

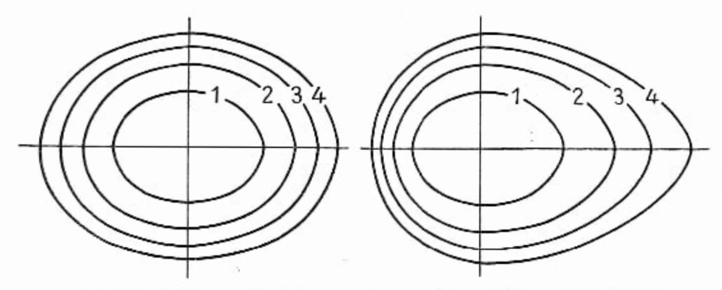


Abb. 6. Gebiete der Phasenebene mit gleichem Gewicht

theorie zur klassischen Theorie gewährleistet das übereinstimmende Verhalten für hohe Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich jedoch der Unterschied in der Abzählung der Fälle.

Es liegt nahe anzunehmen, daß in der Quantentheorie nicht nur beim Oszillator diskrete Energiestufen ε_n auftreten, daß aber auch dann die Quantenstatistik ein mit der klassischen Statistik übereinstimmendes Ergebnis liefert, sobald die diskreten Energien dicht genug liegen. Das läßt sich allgemein durch die *Vorschrift* erreichen, *daß Gebiete des Phasenraumes vom Gewichte* 1 *durch einen einzelnen Fall fester Energie ersetzt werden.* Abb. 6 gibt diese Gebiete für einen harmonischen und einen unharmonischen Oszillator an.

Beim Oszillator ersetzt die Plancksche Annahme $\varepsilon_n = nh\nu$ das Gebiet $nh\nu \leqq \varepsilon \leqq (n+1)\,h\nu$ durch den Fall $nh\nu$, also die

tiefste im Gebiet vorkommende Energie. Die obige Vorschrift ließe sich auch mit der Annahme

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + n h \nu \tag{2}$$

erfüllen (wobei noch $0 \leqq \varepsilon_0 \leqq h\nu$ naheliegt). Die Berechnung der mittleren Energie ergibt jetzt

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 \Sigma e^{-\beta \varepsilon_n} + \Sigma n h \nu e^{-\beta \varepsilon_n}}{\Sigma e^{-\beta \varepsilon_n}} = \varepsilon_0 + \frac{h\nu}{e^{\beta h \nu} - 1},$$

das heißt, zu dem früheren Ausdruck tritt additiv die „Nullpunktsenergie" ε_0. Bei den spezifischen Wärmen würde man von dieser Konstante nichts merken; dort würde also auch die Annahme (2) mit der Erfahrung übereinstimmen. Bei der Hohlraumstrahlung jedoch ist nur $\varepsilon_0 = 0$ mit der Erfahrung verträglich.

Einen deutlichen Hinweis auf die Quantenstatistik liefert auch der *Nernstsche Satz*. Seine einfachste Fassung ist: bei kondensierten Systemen geht die Entropie bei Annäherung an den Temperaturnullpunkt gegen Null. Mit $S = k \ln W$ heißt das, bei der Temperatur Null ist jedes kondensierte System in einem Zustand, das durch einen einzigen Fall verwirklicht wird. Im System der Oszillatoren war das der Zustand, in dem alle Oszillatoren in ihrem tiefsten Energiezustand sind. Der Nernstsche Satz ist ohne weiteres verständlich, wenn man ein kondensiertes System aus Systemen zusammengesetzt denken kann, deren tiefster Energiezustand das Gewicht 1 hat. Beim idealen Gas gilt der Nernstsche Satz nicht; dort werden die Energien auch der einzelnen Molekeln als kontinuierlich angesehen.

12. Beispiele (Thermodynamik)

Die thermischen Eigenschaften eines Systems sind in der klassischen wie in der Quantenstatistik durch die *Verteilung der Fälle auf der Energieskala* bestimmt. Für diesen Zusammenhang wollen wir uns Beispiele bilden.

Zunächst wollen wir uns aber noch eine Weile auf die rein thermodynamische Betrachtung beschränken. Bei homogenen

Körpern mit den unabhängigen Zustandsvariabeln T, V genügt die Kenntnis der freien Energie F als Funktion von T und V, um alle Größen zu bestimmen. Am interessantesten ist uns jetzt die Abhängigkeit der thermischen Größen von der Temperatur, wir wollen darum V als unveränderlich ansehen. Dann genügt uns aber der für Gleichgewichtszustände bestehende Zusammenhang

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E}. \tag{1}$$

Wenn wir die Entropie S als Funktion der Energie E kennen, so können wir auch beide Funktionen als Funktion der Temperatur T berechnen.

An die Beispiele für $S(E)$ sind nun einige Anforderungen zu stellen. Wenn wir beim Temperaturnullpunkt $E = 0$ zählen, so muß bei Gültigkeit des Nernstschen Satzes

$$S(0) = 0 \tag{2}$$

sein. Wenn wir mit steigender Temperatur ein unbegrenztes Wachstum der Energie annehmen, so geht die erste Ableitung $\mathrm{d}S/\mathrm{d}E$ von ∞ über positive Werte nach 0, während T von 0 bis ∞ ansteigt. Bei Temperaturausgleich nimmt die Entropie zu. Fügen wir zwei gleiche Körper verschiedener Temperatur, also verschiedener Werte E_1 und E_2 der Energie zusammen, so erhält jeder nach dem Temperaturausgleich eine Energie E und eine Entropie S, für die

$$2E = E_1 + E_2$$
$$2S \geqq S_1 + S_2$$

ist. Das heißt, die Kurve $S(E)$ ist nach unten hohl (Abb. 7):

$$\frac{\mathrm{d}^2 S}{\mathrm{d}E^2} < 0. \tag{3}$$

Abb. 7. Verlauf von $S(E)$

Mit wachsendem E muß die zweite Ableitung gegen 0 gehen. Wir werden also am besten so Beispiele finden, daß wir eine

ständig positive mit wachsendem E nach 0 abnehmende Funktion $f(E)$ wählen und

$$(4)\qquad \begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}^2 S}{\mathrm{d}E^2} = -f(E) \\ \dfrac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = \int\limits_E^\infty f(E)\,\mathrm{d}E \\ S = \int\limits_0^E \int\limits_E^\infty f(E)\,\mathrm{d}E\,\mathrm{d}E \end{cases}$$

setzen. Sollen alle erwähnten Bedingungen erfüllt sein, so müssen die angeschriebenen Integrale endlich sein. Wir werden in unseren Beispielen aber gelegentlich auf die eine oder die andere Bedingung verzichten.

Als einfachste Funktion $f(E) > 0$, $f(\infty) = 0$ bietet sich

$$(5)\qquad f(E) = \frac{k}{\eta E}$$

dar, wir haben die richtige Dimension, wenn η eine Energie und k die Boltzmannsche Konstante ist. Wir bekommen

$$(6)\qquad \frac{1}{T} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = \frac{k}{\eta} \ln \frac{E_1}{E}$$

und sehen, daß die Temperatur ∞ schon bei einem endlichen Wert der Energie ($E = E_1$) erreicht wird. Wir rechnen weiter

$$(7)\qquad S = \frac{k}{\eta} \int\limits_0 \ln \frac{E_1}{E}\,\mathrm{d}E = \frac{kE}{\eta}\left(1 + \ln \frac{E_1}{E}\right),$$

können also den Nernstschen Satz erfüllen. Aus (6) folgt

$$(8)\qquad E = E_1 e^{-\eta/kT}.$$

Eine solche Annahme für den Oszillator führte auf die Wiensche Strahlungsformel $\mathfrak{u} \sim \nu^2 \eta e^{-\eta/kT}$, über das Verschiebungsgesetz genauer auf $\mathfrak{u} \sim \nu^3 e^{-h\nu/kT}$.

Als nächst einfaches Beispiel untersuchen wir

$$(9)\qquad f(E) = \frac{kN}{E^2}$$

(wo N eine reine Zahl ist). Wir bekommen

$$\frac{1}{T} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = \frac{Nk}{E}$$

(10) $$E = NkT$$

und

(11) $$S = Nk \ln \frac{E}{E_1},$$

also einen Widerspruch mit dem Nernstschen Satz. Unser Beispiel entspricht z. B. einem System von N klassischen harmonischen Oszillatoren. Es liefert die Rayleighsche Strahlungsformel $\mathfrak{u} \sim \nu^2 kT$.

Von unsern beiden Beispielen (5) und (9) ist das erste für große E, das zweite für kleine E (wegen des Nernstschen Satzes) unbrauchbar. Suchen wir eine Funktion $f(E)$, die sich für kleine E und für große E wie eine Potenz verhält

$$f(E) \sim \frac{1}{E^n},$$

so erfordert die Integrierbarkeit bis $E = \infty$, daß $n > 1$ ist, die zweimalige Integrierbarkeit bis $E = 0$ (das erste Integral darf unendlich werden), daß $n < 2$ ist. Es genügt also z. B., $f(E)$ so zu wählen, daß es sich für große E wie $1/E^2$, für kleine E wie $1/E$ verhält; dies tut

(12) $$f(E) = \frac{k}{E^2 + \eta E}.$$

Damit erhält man

$$\frac{1}{T} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = k \int\limits_E^\infty \frac{\mathrm{d}E}{E(\eta + E)} = -\frac{k}{\eta} \int\limits_E^\infty \frac{\mathrm{d}\,\frac{\eta}{E}}{1 + \frac{\eta}{E}} = \frac{k}{\eta} \ln\left(1 + \frac{\eta}{E}\right)$$

und

(13) $$E = \frac{\eta}{e^{\eta/kT} - 1},$$

durch nochmalige Integration:

(14) $$S = \frac{k}{\eta}\left[(\eta + E)\ln(\eta + E) - E \ln E - \eta \ln \eta\right].$$

Dieses Beispiel entspricht der Planckschen Strahlungsformel. Mit einer gewissen Berechtigung kann man sagen, daß die *einfachste mit den Sätzen der Thermodynamik* (den Nernstschen eingeschlossen) *verträgliche Annahme* über die Entropie als Funktion der Energie *den Planckschen Ausdruck für die mittlere Energie eines Oszillators* liefert. So hat Planck zuerst seine Formel gefunden.

Mit nicht ganzzahligem Exponenten kann man ein für alle E gültiges Potenzgesetz aufstellen; man braucht ja nur $1 < n < 2$ zu wählen. Mit $n = 3/2$

$$f(E) = \frac{k}{\eta^{1/2} E^{3/2}}$$

berechnet man leicht:

$$E = \frac{4}{\eta} (kT)^2$$

$$S = 4\,k \sqrt{\frac{E}{\eta}}\,.$$

13. Beispiele (Statistik)

Die thermischen Eigenschaften eines Systems lassen sich berechnen, wenn sich die vorkommenden Fälle und ihre Energien angeben lassen. Man kann dabei den Weg über die Zustandssumme

$$Z(\beta) = \sum g_n e^{-\beta \varepsilon_n} \tag{1}$$

gehen, wo $\varepsilon_0,\ \varepsilon_1,\ \varepsilon_2 \ldots$ die vorkommenden Energien sind und g_n die Zahl der Fälle ist, in denen die Energie ε_n auftritt. Bei dieser Schreibweise wird also über die Energiestufen $n = 0,\ 1,\ 2 \ldots$ summiert, während in der anderen Schreibweise $\sum e^{-\beta \varepsilon_n}$ über die Fälle $n = 0,\ 1,\ 2 \ldots$ summiert wird. Aus der Zustandssumme kann man die thermischen Zustandsfunktionen für das Temperaturgleichgewicht (in der kanonischen Gesamtheit) berechnen. Man findet z. B. die mittlere Energie (bei sehr zusammengesetzten Systemen auch die Energie) gemäß:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{-\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}}{Z} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \ln Z \qquad \beta = \frac{1}{kT}\,. \tag{2}$$

In der klassischen Statistik ist (1) ein Integral der Form

$$Z(\beta) = \int \gamma(\varepsilon)\, e^{-\beta\varepsilon}\, d\varepsilon, \tag{3}$$

wo $\gamma(\varepsilon)\, d\varepsilon$ die Zahl der Fälle ist, die in das Energiegebiet $d\varepsilon$ fallen. Sie wird durch die zugehörige Ausdehnung des Phasenraumes bestimmt. In der Quantentheorie scheint der Oszillator wenigstens darauf hinzudeuten, daß wir auch mit diskreten Energien rechnen müssen; es wird dann bei der wirklichen Summe bleiben.

In der klassischen Statistik haben wir schon Beispiele für $\gamma(\varepsilon)$ kennengelernt (frei bewegte Massenpunkte, Oszillatoren); in der Quantentheorie übersehen wir vorläufig nur den Oszillator. Zwischen dem Verlauf von $\gamma(\varepsilon)$ oder den Werten der g_n und der Dichte der ε_n auf der einen Seite und den thermischen Eigenschaften z. B. der Energie $\bar{\varepsilon}$ auf der anderen Seite besteht gemäß (1) und (2) ein gesetzmäßiger Zusammenhang. Zur Erleichterung des Verständnisses der klassischen Statistik und der Quantenstatistik wollen wir diesen Zusammenhang an Beispielen betrachten.

Zunächst betrachten wir *kontinuierlich verteilte Energien.* Für bestimmte Funktionen $\gamma(\varepsilon)$ ist das Integral (3) berechenbar. Die tiefste vorkommende Energie wollen wir mit $\varepsilon = 0$ bezeichnen, so daß wir

$$Z(\beta) = \int_0^\infty \gamma(\varepsilon)\, e^{-\beta\varepsilon}\, d\varepsilon \tag{4}$$

zu berechnen haben.

Für konstante Falldichte γ erhalten wir

$$Z(\beta) \sim \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon}\, d\varepsilon = \frac{1}{\beta} \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{1}{\beta} = kT.$$

Dies ist verwirklicht bei einem klassischen harmonischen Oszillator. Folgt die Falldichte $\gamma(\varepsilon)$ einem Potenzgesetz

$$\gamma \sim \varepsilon^{p-1} \qquad (p > 0),$$

so wird

$$Z(\beta) \sim \int_0^\infty \varepsilon^{p-1} e^{-\beta\varepsilon}\, d\varepsilon \sim \frac{1}{\beta^p} \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{p}{\beta} = pkT.$$

Dies gilt z. B. für ein System von p harmonischen Oszillatoren

in der klassischen Theorie oder mit $p = 3\,N/2$ für ein System von N unabhängigen kräftefreien Massenpunkten. Typische Arten des Verhaltens von $\gamma(\varepsilon)$ können durch zweigliedrige Ausdrücke $\gamma \sim \eta^q \varepsilon^{p-1} + \eta^p \varepsilon^{q-1}$ wiedergegeben werden. Als einfaches Beispiel sei

$$\gamma \sim \eta + \varepsilon$$

gewählt. Es ergibt

$$Z(\beta) \sim \frac{\eta}{\beta} + \frac{1}{\beta^2} \qquad \bar{\varepsilon} = kT\,\frac{\eta + 2\,kT}{\eta + kT} = \begin{cases} 2\,kT & (kT \gg \eta) \\ kT & (kT \ll \eta)\,. \end{cases}$$

Für das Verhalten bei tiefen Temperaturen ist die Energieverteilung für tiefe Energien $(\gamma \sim \eta)$ maßgebend, für das Verhalten bei hohen Temperaturen die Energieverteilung für hohe Energien $(\gamma \sim \varepsilon)$. Allgemein gilt das nur, soweit das Integral (4) für beide Ausdrücke $\gamma(\varepsilon)$, die das Verhalten für tiefe und hohe Energien wiedergeben, endlich ist. Wenn z. B. für hohe Energien $\gamma \sim 1/\varepsilon$ ist, so hängt $\bar{\varepsilon}$ für hohe Temperaturen auch davon ab, wie sich γ für kleine Energien verhält.

Wenn $\gamma(\varepsilon)$ rasch genug mit wachsendem ε gegen 0 geht, so nähert sich $\bar{\varepsilon}$ mit wachsender Temperatur einer Konstanten. So erhalten wir mit

$$\gamma \sim e^{-\varepsilon/\eta}$$

den Verlauf

$$Z(\beta) \sim \frac{\eta}{1 + \beta\eta} \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{\eta kT}{\eta + kT} = \begin{cases} \eta & (kT \gg \eta) \\ kT & (kT \ll \eta)\,. \end{cases}$$

Die Wärmekapazität $\mathrm{d}\bar{\varepsilon}/\mathrm{d}T$ würde vom Wert k (bei $T = 0$) nach 0 (bei $T = \infty$) absinken.

Um bei tiefen Temperaturen niedrige spezifische Wärmen zu erhalten, müssen wir die Falldichte γ gegen $\varepsilon = 0$ hin möglichst zunehmen lassen. $\gamma \sim \varepsilon^{p-1}$ für kleines positives p gibt nach $\bar{\varepsilon} = pkT$, $\mathrm{d}\bar{\varepsilon}/\mathrm{d}T = pk$; ein Nullwerden der spezifischen Wärme ist damit nicht zu erreichen. $\gamma \sim \varepsilon^{-1}$ führt schon zu keinem endlichen Integral mehr. „Zwischen“ ε^{p-1} und ε^{-1} gibt es allerdings noch Funktionen, die zu endlichem Integral führen, z. B.

$$\gamma \sim \frac{1}{\varepsilon \ln^2 \varepsilon/\eta}\,;$$

eine Abschätzung des Integrals (4) würde zeigen, daß die spezifische Wärme zwar gegen 0 geht, aber schwächer als jede Potenz. Die in der Erfahrung vorkommenden stärkeren Abnahmen (z. B. das T^3-Gesetz der festen Körper) sind mit solchen Beispielen nicht zu erreichen.

Wir gehen jetzt zu Beispielen mit *diskreten Energiestufen* über. Für kleine T erhalten wir stets

$$\bar{\varepsilon} \sim e^{-\eta/kT},$$

wo η die Differenz der beiden tiefsten Energien ist. Für beliebige T ist die Zustandssumme

$$Z(\beta) = \sum_n g_n e^{-\beta \varepsilon_n}$$

z. B. summierbar, wenn die ε_n gleiche Abstände haben

$$\varepsilon_n = n\eta$$

und die g_n einfachen Gesetzen folgen. Gleiches Gewicht $g_n = 1$ kennen wir von Plancks Theorie des harmonischen Oszillators her; sie lieferte

$$Z = \sum_n e^{-\beta\eta\cdot n} = \frac{1}{1-e^{-\beta\eta}} \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{\eta}{e^{\eta/kT}-1}.$$

Die Summation gelingt auch leicht mit $g_n = n+1$. Wegen

$$\sum_n (n+1)\, x^n = \frac{d}{dx} \sum x^{n+1} = \frac{d}{dx}\, \frac{1}{1-x} = \frac{1}{(1-x)^2}$$

wird

$$Z(\beta) = \frac{1}{(1-e^{-\beta\eta})^2} \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{2\eta}{e^{\eta/kT}-1}.$$

Diese Gewichte $g_n = n+1$ gelten z. B. für einen zweidimensionalen isotropen Oszillator. Die Durchrechnung des Beispiels $g_n = 1/1+n$ sei dem Leser überlassen; es ist bemerkenswert, da es für hohe Temperaturen eine schwächere Zunahme von $\bar{\varepsilon}$ liefert als die Proportionalität mit T. Leicht angebbar ist noch die Energie für $g_n = 1/n!$ Es wird

$$Z(\beta) = e^{e^{-\beta\eta}} \qquad \bar{\varepsilon} = \eta e^{-\eta/kT}.$$

Ein solches Verhalten für die Freiheitsgrade des strahlenden Hohlraumes würde die Wiensche Strahlungsformel ergeben.

Die starke Abnahme der Gewichte mit n führt zu einem endlichen Grenzwert der mittleren Energie für hohe Temperaturen.

Ein bei $\varepsilon = 0$ beginnendes Kontinuum $\gamma(\varepsilon)$ und ein Sondergewicht g der Energie $\varepsilon = 0$ gibt

$$Z = g + Z_\gamma \qquad Z_\gamma = \int_0^\infty \gamma(\varepsilon)\, e^{-\beta\varepsilon}\, \mathrm{d}\varepsilon$$

und

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\frac{\mathrm{d}Z_\gamma}{\mathrm{d}\beta}}{g + Z_\gamma}.$$

Da Z_γ mit wachsendem β $(T \to 0)$ gegen Null geht, haben wir für tiefe Temperaturen

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{g}\,\frac{\mathrm{d}Z_\gamma}{\mathrm{d}\beta}$$

mit den Beispielen $\gamma = 1$, $\gamma \sim \varepsilon^{p-1}$ also $\bar{\varepsilon} \sim (kT)^2$, $\bar{\varepsilon} \sim (kT)^{p+1}$. Das Sondergewicht der Energie $\varepsilon = 0$ gibt hier wirklich ein Gegen-Null-Gehen der spezifischen Wärme.

Ein schärferes Gegen-Null-Gehen bekommen wir mit einer Einzelstufe $\varepsilon = 0$ (Gewicht g) und einem bei η beginnenden Kontinuum $\gamma(\varepsilon - \eta)$. Es wird

$$Z = g + \int_\eta^\infty \gamma(\varepsilon - \eta)\, e^{-\beta\varepsilon}\, \mathrm{d}\varepsilon = g + e^{-\beta\eta}\int_0^\infty \gamma(\xi)\, e^{-\beta\xi}\, \mathrm{d}\xi = g + e^{-\beta\eta} Z_\gamma$$

und

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\eta Z_\gamma - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} Z_\gamma}{g\, e^{\beta\eta} + Z_\gamma};$$

das gibt für kleine T in $\bar{\varepsilon}$ den Faktor $e^{-\eta/kT}$.

Blicken wir auf die bisherigen Beispiele zurück, so bekommen wir eine bei tiefer Temperatur endlich bleibende spezifische Wärme bei einem Kontinuum mit $\gamma \sim \varepsilon^{p-1}$ $(p > 0)$, eine bei Annäherung an den Temperaturnullpunkt gegen Null gehende spezifische Wärme mit einem bei $\varepsilon = 0$ beginnenden Kontinuum und einem Sondergewicht für $\varepsilon = 0$,

ein scharfes Gegen-Null-Gehen der spezifischen Wärme bei einer Energielücke zwischen der Einzelstufe $\varepsilon = 0$ und einem Kontinuum (bei $\varepsilon > \eta > 0$).

Interessant ist noch der Fall einer größeren Lücke zwischen zwei kontinuierlichen Energiegebieten:

$$\gamma(\varepsilon) = \begin{cases} 1 \text{ für } 0 \leqq \varepsilon \leqq \eta_1 \\ 0 \qquad \eta_1 < \varepsilon < \eta_2 \\ 1 \qquad \eta_2 \leqq \varepsilon < \infty . \end{cases}$$

Es wird

$$Z(\beta) = \int_0^{\eta_1} e^{-\beta\varepsilon}\,\mathrm{d}\,\varepsilon + \int_{\eta_2}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon}\,\mathrm{d}\,\varepsilon = \frac{1}{\beta}\,(1 - e^{-\beta\eta_1} + e^{-\beta\eta_2})$$

und

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\beta} + \frac{\eta_2 e^{-\beta\eta_2} - \eta_1 e^{-\beta\eta_1}}{1 - e^{-\beta\eta_1} + e^{-\beta\eta_2}} = kT + \frac{\eta_2 e^{-\eta_2/kT} - \eta_1 e^{-\eta_1/kT}}{1 - e^{-\eta_1/kT} + e^{-\eta_2/kT}} .$$

Für sehr hohe Temperaturen ($kT \gg \eta_2$) wird $\bar{\varepsilon} = kT + \eta_2 - \eta_1$, also im wesentlichen kT, für sehr tiefe Temperaturen

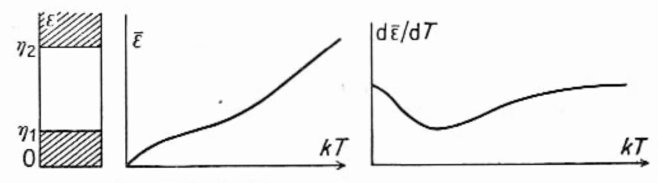


Abb. 8. Beispiel für die spezifische Wärme

($kT \ll \eta_1$) wird auch $\bar{\varepsilon} = kT$. Dazwischen gibt es ein Gebiet geringer Zunahme von $\bar{\varepsilon}$. Wenn die Lücke so groß ist, daß es Temperaturen gibt, für die $\eta_1 \ll kT \ll \eta_2$ ist, gilt für diese genähert $\bar{\varepsilon} = \eta_1$. Der Verlauf von $\bar{\varepsilon}$ und von $\mathrm{d}\,\bar{\varepsilon}/\mathrm{d}\,T$ ist in Abb. 8 angegeben. Ersetzt man das untere Kontinuum $0 \leqq \varepsilon \leqq \eta_1$ durch zwei oder mehr diskrete Energiestufen, so erhält man eine schärfere Abnahme der mittleren Energie gegen Null, etwa wie in Abb. 9. Solche Verläufe sind zahlreich beobachtet.

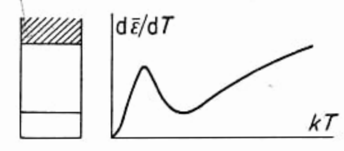


Abb. 9. Beispiel für die spezifische Wärme

Drittes Kapitel

VERSAGEN DER KLASSISCHEN THEORIE BEIM ATOMBAU

14. Freie Elektronen

An Eigenschaften der Molekeln und Atome haben wir kennengelernt: ihre Anzahl, etwa ausgedrückt durch die Zahl der Gasmolekeln im Mol $L = 6{,}02 \cdot 10^{23}/\text{Mol}$, die Größe, die mit der freien Weglänge zusammenhing, und den Energieinhalt. Bei letzterem zeigte sich der Einfluß des Wirkungsquantums. Deutlicher und in einer Weise, die näher zur Aufklärung der Rolle des Wirkungsquantums führte, zeigte dieser Einfluß sich bei den Erscheinungen, die mit dem Bau der Atome, insbesondere mit den *Elektronen im Atom* zusammenhängen.

Die Ladung der Elektronen tauchte (bis auf das Vorzeichen) schon als *Elementarladung* (Abschn. 4) auf. Die Erkenntnis, daß bei der Elektrolyse jedes Grammäquivalent stets die gleiche Ladung (96500 C) überträgt, besagt auch, daß jeder Wertigkeitsstelle dieselbe Ladung ($1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C) – eben die Elementarladung – entspricht. Bei der Elektrolyse haftet diese Ladung an Ionen, also Teilchen von atomarer Masse. In der Gasentladung hat man nun rasch bewegte Teilchen gefunden, deren Ladung die negative Elementarladung ist und deren Masse sehr viel kleiner ist, die *Elektronen in den Kathodenstrahlen.* Gleichartige Teilchen treten bei geeigneter Bestrahlung von Metalloberflächen aus diesen aus, die Erscheinung heißt *lichtelektrischer Effekt.* Auch bei starker Erhitzung von Metallen treten Elektronen aus – *Glüheffekt.*

Für die Erkenntnis der Natur dieser Teilchen war die Bestimmung des Verhältnisses von Ladung ($-e$) und Masse (m), also die „*e/m-Bestimmung*", wichtig. Sie bedient sich der Ablenkung oder Beschleunigung der Teilchen, aus denen der Kathodenstrahl besteht, oder der lichtelektrisch ausgelösten Teilchen in einem elektrischen Feld oder in

einem magnetischen Feld. Für ein elektrisches Feld kommen zwei Wirkungsweisen in Betracht. Steht ein Feld der Stärke $\mathfrak{E}$ senkrecht zur Flugrichtung des Teilchenstrahls, so wird seine Bahn gekrümmt; die Gleichheit des Ausdruckes mv^2/r (v Geschwindigkeit, r Krümmungsradius) der Zentripetalkraft und des Ausdruckes $e \mid \mathfrak{E} \mid$ der elektrischen Kraft

$$\frac{mv^2}{r} = e \mid \mathfrak{E} \mid$$

zeigt, daß man durch Messung der Feldstärke und des Krümmungsradius die Größe

$$\frac{e}{mv^2}$$

feststellen kann (Messung a). Steht das elektrische Feld in der Flugrichtung der Teilchen, so werden sie beschleunigt oder verzögert. Elektronen der Geschwindigkeit null oder nahezu null, wie sie etwa beim Glüheffekt austreten, erhalten eine Geschwindigkeit v nach Durchlaufen einer Potentialdifferenz V gemäß

$$\frac{m}{2} v^2 = eV.$$

Man kann auf diese Weise ebenfalls die Größe

$$\frac{e}{mv^2}$$

eines Elektronenstrahles bestimmen (Messung b). Auch ein Magnetfeld kann man in zwei Weisen wirken lassen. Steht ein Feld der Stärke $\mathfrak{B}$ senkrecht zum Teilchenstrahl, so erfährt dieser eine Krümmung in der senkrecht auf $\mathfrak{B}$ stehenden Ebene. Die Gleichheit von Zentripetalkraftausdruck und Ausdruck der magnetischen (Lorentz-) Kraft besagt (im Gaußschen Maßsystem):

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{c} ev \mid \mathfrak{B} \mid.$$

Man kann so eine Messung der Größe

$$\frac{e}{mv}$$

anstellen (Messung c). Steht das magnetische Feld in der Flugrichtung der Teilchen, so bewirkt es eine ,,Fokussierung" des Teilchenstrahles. Gehen die Teilchen von einem Punkte aus und haben sie außer der Geschwindigkeit v in der Feldrichtung noch irgendeine vielleicht zufällige Geschwindigkeit v_1 in einer Richtung senkrecht zum Feld, so laufen sie auf gewundenen Bahnen (Abb. 10). Die Projektionen der Bahnen auf eine Ebene senkrecht zur Feldrichtung sind dabei Kreise, deren Radien durch

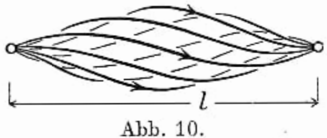


Abb. 10.
Fokussierung im Magnetfeld

$$\frac{m v_1^2}{r} = \frac{1}{c}\, e v_1 \,|\, \mathfrak{B} \,|$$

$$\frac{v_1}{r} = \frac{e}{mc} \,|\, \mathfrak{B} \,|$$

bestimmt sind (in Abb. 10 sind die Bahnen für gleiche v_1 gezeichnet). Jeder solche Kreis wird (in der Projektion) nach einer Zeit

$$\tau = \frac{2\pi r}{v_1} = 2\pi \frac{mc}{e\,|\,\mathfrak{B}\,|}$$

geschlossen, die nicht vom Wert von v_1 abhängt. In der Feldrichtung wird dabei der Weg

$$l = v\tau = 2\pi \frac{mcv}{e\,|\,\mathfrak{B}\,|}$$

zurückgelegt. Bei einheitlicher Geschwindigkeit v gehen also alle Teilchen, die durch einen Punkt gegangen sind, nach der in der Feldrichtung zurückgelegten Strecke l wieder durch einen Punkt, gleichgültig welche zufälligen seitlichen Geschwindigkeiten v_1 sie hatten. Messung dieser Fokussierungslänge l liefert also eine Messung von

$$\frac{e}{mv}$$

(Messung d). Eine direkte Messung von v ist möglich, indem man den Teilchenstrahl durch zwei hintereinander liegende Blenden gehen läßt, die man nacheinander ,,öffnet" und ,,schließt". Dieses Öffnen und Schließen braucht nicht mechanisch zu geschehen, sondern kann durch Ablenkung

des Strahls mittels eines elektromagnetischen Feldes geschehen, das am Ort der beiden Blenden mit einer gewissen Phasenverschiebung wirkt (Messung e).

Durch Kombination zweier geeigneter Messungen der Reihe a bis e kann man e/m und v einzeln bestimmen. Die Präzisionsmessungen dieser Art bedienten sich meist der Messung a zusammen mit d oder e, einige auch der Messungen c und e. Sie ergaben $e/m = 1{,}76 \cdot 10^8$ C/g; das gibt $m = 0{,}91 \cdot 10^{-27}$ g als Masse des Elektrons.

15. Lichtelektrischer Effekt

Die im vorigen Abschnitt erwähnte lichtelektrische Auslösung von Elektronen aus Metalloberflächen zeigte bei näherer Erforschung einen aufschlußreichen Zusammenhang mit dem Wirkungsquantum. Der Entdecker *Hallwachs* (1888) erkannte, daß bei Bestrahlung mancher Metalle mit ultraviolettem Licht negative Ladung aus der Metalloberfläche austritt. Bringt man das bestrahlte Metall auf ein bestimmtes positives Potential gegen Metallplatten der Umgebung, so tritt die negative Ladung nicht aus; sie wird zurückgehalten. *Lenard* konnte zeigen, daß es Elektronen sind, die austreten. Er machte sich die Vorstellung, daß die absorbierte Lichtenergie zunächst in Energie der irgendwie gebundenen Elektronen im Metall übergeht und in einigen Fällen zum Losreißen der Elektronen führt. Die übrig bleibende Energie geht dabei in kinetische Energie der Elektronen über. Er erwartete demgemäß, daß bei schwachem Licht nur langsame Elektronen austräten und daß der Effekt nur zögernd einsetzte, da es ja einige Zeit dauern müßte, bis die zum Losreißen erforderliche Energie beisammen wäre. Seine sorgfältigen Untersuchungen führten ihn aber zu einem ganz anderen Ergebnis (1902). Die Geschwindigkeit v der austretenden Elektronen (mittels des Potentials gemessen, gegen das sie nicht mehr anlaufen können) ist von der Intensität des auftreffenden Lichtes ganz unabhängig; sie hängt vielmehr von der Frequenz ν des Lichtes ab; der Austritt findet nur statt, wenn die Fre-

quenz einen vom Metall und seiner Oberflächenbeschaffenheit abhängigen Grenzwert überschreitet. Auch bei schwachem Licht setzt der Elektronenaustritt sofort bei Bestrahlung ein. Die Zahl der austretenden Elektronen wächst mit der Intensität der Bestrahlung.

Dieses zunächst unverständliche Ergebnis brachte *Einstein* mit dem Planckschen Wirkungsquantum zusammen (1905). Er faßte zunächst die Plancksche Hypothese von den Energiestufen eines Oszillators

$$\varepsilon = n \cdot h\nu$$

mehr als eine Eigenschaft des Lichtes denn als eine Eigenschaft des Oszillators auf. Nach Einstein kann Licht der Frequenz ν immer nur in Energiebeträgen $h\nu$ absorbiert oder emittiert werden. Einem Oszillator der Frequenz ν kann auf diese Weise immer nur die Energie $h\nu$ zugeführt oder entzogen werden; sein Energieinhalt ist (abgesehen von einer festen additiven Konstanten) $\varepsilon = nh\nu$. Diese Vorstellung, daß Licht immer nur in „Lichtquanten" der Energie $h\nu$ absorbiert oder emittiert werden kann, wandte Einstein auf den lichtelektrischen Effekt an. Die Energie $h\nu$ dient dazu, eine „Austrittsarbeit" A zu leisten und dem Elektron noch eine kinetische Energie zu geben:

$$h\nu = A + \frac{m}{2} v^2. \tag{1}$$

Die Geschwindigkeit v kann durch das Potential $-V$ gemessen werden, das die Elektronengeschwindigkeit gerade auf Null abbremst:

$$\frac{m}{2} v^2 = eV,$$

so daß wir auch den Zusammenhang

$$h\nu = A + eV \tag{2}$$

erhalten. Zur Zeit von Einsteins Aufstellung dieser Beziehungen reichten die zahlenmäßigen Ergebnisse von Lenard noch nicht zur genauen Prüfung aus. Bald danach aber ließen sich die Beziehungen bestätigen. Insbesondere ermöglichte Beziehung (2) durch die Untersuchung der Beziehung zwischen

auslösender Frequenz ν und Gegenspannung V (Abb. 11) das Verhältnis h/e zu bestimmen. Neuere genaue Messungen geben so

$$h = 6{,}62 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}.$$

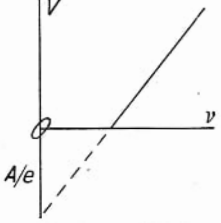


Abb. 11. Lichtelektrischer Effekt

Die „*Photochemie*" kennt chemische Reaktionen, die bei Bestrahlung mit Licht auftreten. Und zwar muß eine bestimmte Frequenz überschritten sein, damit die Reaktion auftritt. Das Auftreten dieser Reaktionen deutet man gemäß der Beziehung (1): die absorbierte Energie $h\nu$ muß ausreichen, ein Elektron aus einem bestimmten Verband loszulösen oder in anderer Weise eine Energieschwelle zu überschreiten. Man kann diese Einsicht auch zu einer rohen Schätzung von h benutzen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die meisten photochemischen Reaktionen erst im Ultravioletten (sagen wir, bei einer Lichtwellenlänge der Größenordnung $3 \cdot 10^{-5}$ cm) einsetzen und daß die gleichen Reaktionen auch bei Temperaturen von einigen 1000° noch nicht oder sehr wenig stattfinden. Nehmen wir an, daß die Größenordnung 10000° zur Einleitung der Reaktionen nötig ist, so bewirkt die Energie $h\nu$ mit $\lambda = 10^{-5}$ cm das gleiche wie die Energie kT mit $T = 10000°$. Das gibt

$$h \approx \frac{kT}{\nu} = \frac{kT\lambda}{c} \approx \frac{10^{-16} \cdot 10^{4} \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{10}} \text{ erg sec} \approx 10^{-27} \text{ erg sec}.$$

Eine ähnliche Abschätzung hatten wir früher angestellt unter Benutzung des Maximums der Hohlraumstrahlung bei einer Wellenlänge von einigen 10^{-4} cm und einer Temperatur von 1000°.

16. Leuchtelektronen

Wir haben in den beiden letzten Abschnitten Elektronen außerhalb der Atome betrachtet. Die Elektronen in den Atomen wirken bei der Strahlung der Atome (Absorption und Emission) mit. Die Untersuchung dieser Strahlung, ins-

besondere der Spektren der Atome und Molekeln war ein wichtiger Schritt in der Aufstellung der Quantentheorie.

Daß die Elektronen im Atom am Zustandekommen der Strahlung wesentlich beteiligt sind, sieht man an der Lage der „Eigenfrequenzen" der atomaren Gebilde. Sehen wir von den Metallen ab, deren optisches Verhalten wesentlich durch ihre elektrische Leitfähigkeit bedingt ist, so haben die meisten einfacheren Stoffe ein Absorptionsgebiet im Ultraroten und ein Absorptionsgebiet im Ultravioletten; das gilt für feste Körper, Flüssigkeiten und Gase (Optik, Abschnitt 45). Man wird versuchen, die Lage dieser Absorptionen durch Schwingungen geladener Teilchen zu verstehen. Geladene Teilchen folgen in erster Näherung einer Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\mathfrak{r}} + \varrho\dot{\mathfrak{r}} + k\mathfrak{r} = \mathfrak{K},$$

wo m die Masse, ϱ ein Reibungsfaktor, k die „elastische Konstante" ist und $\mathfrak{K}$ eine von außen wirkende Kraft andeutet. Es tritt Resonanz auf, wenn die Frequenz ω von $\mathfrak{K}$ in der Nähe der Eigenfrequenz liegt; bei geringer Reibung ist sie

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Wenn die rücktreibende Kraft die elektrische Anziehung der geladenen Bausteine eines Atoms, einer Molekel oder eines Kristallgitters ist, so ist (im Gaußschen Maßsystem) die Kraft größenordnungsmäßig e^2/r^2, wo r etwa ein Atomabstand oder ein Atomradius ist, der Faktor k hat also die Größenordnung der Ableitung, also von e^2/r^3. Als Abschätzung der Eigenfrequenz erhalten wir

$$\omega \approx \sqrt{\frac{e^2}{m r^3}}$$

mit der Elementarladung $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ esL, der Masse des H-Atoms $m = 1{,}7 \cdot 10^{-24}$ g und dem atomaren Abstand 10^{-8} cm also einige 10^{14} sec^{-1}; das entspricht einer Wellenlänge $\lambda = 2\pi c/\omega$ von einigen 10^{-4} cm. *Die ultraroten Absorptionsgebiete können durch Eigenschwingungen von Teilchen mit atomarer Masse verstanden werden*, etwa von Ionen in einer Molekel oder in einem Kristallgitter. Die ultravioletten Absorptionsgebiete erfordern Teilchen geringerer Masse.

Mit Elementarladung e, $r \approx 10^{-8}$ cm und der Elektronenmasse $m \approx 10^{-27}$ g wird $\omega \approx 10^{16}\,\mathrm{sec}^{-1}$; das entspricht einer Wellenlänge von einigen 10^{-5} cm. *Man versteht die Lage der ultravioletten Absorption durch Bewegungen von Elektronen in den Atomen.*

Den scharfen Nachweis, daß viele Spektrallinien von Gasen durch die Bewegung eines Elektrons im Atom bestimmt sind, ja sogar eine genaue e/m-Bestimmung für das Elektron liefert der Zeemaneffekt, die Aufspaltung der Spektrallinien in einem Magnetfeld.

Wir überlegen die Theorie dieser Erscheinung zunächst unter der Voraussetzung, daß die Lichtaussendung des Atoms daher rührt, daß ein einzelnes Elektron um den Atomrest umläuft. Bringen wir dieses Atom in ein homogenes Magnetfeld der Stärke $\mathfrak{B}$, so wirkt zu den bisherigen Kräften auf das Elektron noch die Lorentzkraft

$$\mathfrak{K} = -\frac{e}{c}\,\mathfrak{v} \times \mathfrak{B}.$$

Der Ausdruck hat Ähnlichkeit mit der Coriolis-Kraft (Mechanik, Abschnitt 38)

$$\mathfrak{K} = 2\,m\mathfrak{v} \times \mathfrak{o}\,,$$

der Kraft, die ein Teilchen der Masse m und Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ in einem Bezugssystem, das sich mit der Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{o}$ dreht, scheinbar erfährt (wenn $\mathfrak{o}$ nicht zu groß ist, können wir die Zentrifugalkraft vernachlässigen). Eine Drehung des Bezugssystems mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\mathfrak{o} = -\frac{e}{2\,mc}\,\mathfrak{B}$$

bewirkt die gleichen Abänderungen der Bewegung wie das Magnetfeld $\mathfrak{B}$ oder: eine Drehung des Bezugssystems mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\mathfrak{o} = +\frac{e}{2\,mc}\,\mathfrak{B} \tag{1}$$

gleicht gerade die Wirkung des Magnetfeldes aus. Unter Zugrundelegung dieses Bezugssystems merkt man das Magnetfeld nicht; das Elektron bewegt sich darin so, als sei kein

Magnetfeld da. *Die Bewegung des Elektrons* in einem ruhenden Bezugssystem *besteht* also *aus der ohne Magnetfeld vorhandenen Bewegung, überlagert von einer gleichförmigen Drehung mit der* (durch das Magnetfeld bestimmten) *Winkelgeschwindigkeit* (1). Dies ist der Satz von *Larmor*, er gilt für nicht zu starke Magnetfelder (da sonst wegen des größeren Wertes von $\mathfrak{o}$ die Zentrifugalkraft beachtet werden müßte).

Bewegen sich mehrere Massenpunkte mit gleichem Verhältnis e/m in einem festen Kraftfeld (Elektronen im Felde des Atomrestes), so gilt ebenfalls der Larmorsche Satz. Haben jedoch die bewegten Massenpunkte verschiedenes Verhältnis e/m, so werden durch die Lorentzkräfte die gegenseitigen Abstände in anderer Weise verändert, als es ohne Magnetfeld geschieht.

Hat eine Bewegung im Atom ohne das Magnetfeld die Kreisfrequenz ω_0, so tauchen mit Magnetfeld die Frequenzen ω_0 und

$$\omega_0 \pm \frac{eB}{2\,mc}$$

auf, die erste, wenn die Bewegung parallel zum Magnetfeld wesentlich ist (diese wird durch das Magnetfeld nicht verändert), die beiden anderen, wenn die Bewegung senkrecht zum Magnetfeld wichtig ist. Statt einer Spektrallinie ω_0 treten bei geeigneter Beobachtung drei Spektrallinien auf. Genau das beobachtet man an zahlreichen Spektrallinien; man spricht dann vom *normalen Zeemaneffekt.* Die Messung der Aufspaltung liefert eine *Bestimmung von e/m*, die ebenso genau ist wie die im Abschnitt 14 beschriebenen Bestimmungen. Die genauesten Messungen nach beiden Methoden ergeben

$$\frac{e}{m} = 1{,}759 \cdot 10^8\ \mathrm{C/g}.$$

Neben diesen normalen Zeemaneffekten beobachtet man auch „anomale Zeemaneffekte", bei denen einfache rationale Vielfache der Abstände $eB/2\,mc$ auftreten. Sie hängen mit einer besonderen Eigenschaft des Elektrons zusammen, die wir später kennenlernen werden (Abschnitt 32) und die bei den normalen Zeemaneffekten ausgeschaltet ist.

17. Linienspektren

Unter den Spektren der Gase unterscheidet man nach dem Aussehen Linienspektren und Bandenspektren. Die letzteren sind enge regelmäßige Folgen von Linien; sie kommen nur bei mehratomigen Molekeln vor und treten bei höherer Temperatur in den Hintergrund. Man schreibt sie darum solchen Bewegungen zu, an denen neben den Elektronen auch die Atome der Molekeln beteiligt sind. Die Linienspektren dagegen muß man als Äußerungen der Elektronenbewegung in einzelnen Atomen ansehen. Ein Emissionsspektrum sendet ein Körper nur aus, wenn er „angeregt" wird, z. B. durch eine elektrische Entladung oder durch hohe Temperatur. Ein Absorptionsspektrum zeigt sich, wenn er von Licht durchstrahlt wird, das alle Frequenzen eines Frequenzgebietes enthält.

Die Lage einer Spektrallinie wird durch ihre Wellenlänge λ oder ihre Wellenzahl $1/\lambda$ (in Luft oder Vakuum, für Vakuum ist $1/\lambda = \nu/c$) oder ihre Frequenz ν angegeben. Das sichtbare Spektralgebiet reicht etwa von $\lambda = 7700$ Å (1 Å $= 10^{-8}$ cm), $1/\lambda = 13000\ \text{cm}^{-1}$ bis $\lambda = 4000$ Å, $1/\lambda = 25000\ \text{cm}^{-1}$.

Viele Linienspektren zeigen *Spektralserien* mit einer Häufung von Linien an einer bestimmten Stelle.

Das einfachste Beispiel ist die „Balmerserie" des Wasserstoffatoms, so genannt, weil *J. Balmer* (1885) zuerst für ihre vier ersten Glieder, die rote, grüne und zwei blauviolette Linien, eine Serienformel gab, die wir heute

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 3, 4, 5 \ldots$$

schreiben. Sie enthält die Konstante $R = 109700\ \text{cm}^{-1}$ (abgerundet). Auch die Linien für höhere n-Werte sind gefunden worden; vor allem in Sternspektren kann die Serie bis zu hohen n-Werten verfolgt werden. Die Linien häufen sich an der Stelle $1/\lambda = R/4$ (Abb. 12).

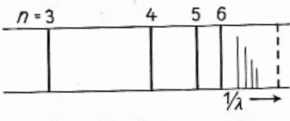


Abb. 12. Balmerserie

Solche Serien bieten der Erklärung eine Schwierigkeit. Versucht man das Spektrum durch die periodische Bewegung

einer elektrischen Punktladung, eines Leuchtelektrons, zu erklären, so führt diese Bewegung, wenn sie harmonisch ist, zu einer einzigen Frequenz und, wenn sie nicht harmonisch ist, zu einer Grundfrequenz ν und den Oberfrequenzen $2\,\nu$, $3\,\nu \ldots$. Im anharmonischen Falle hängt die Grundfrequenz ν von der Energie ab, die in der Bewegung steckt. Solche Oberfrequenzen, die ganzzahlige Vielfache einer Grundfrequenz sind, sind aber in den Spektren der Atome nicht beobachtet. Jeder der beobachteten Frequenzen einen eigenen Freiheitsgrad zuzuschreiben, würde zur Annahme einer Beteiligung sehr vieler Elektronen führen. Die verschiedenen Spektrallinien verschiedenen Energieinhalten weniger Freiheitsgrade zuzuordnen, würde heißen, diskrete Energiewerte anzunehmen. Ein schwingendes Kontinuum (man denke an eine Platte oder eine Glocke) hat Oberschwingungen, deren Frequenzen nicht ganzzahlige Vielfache der Grundfrequenz sind. Aber diese Oberschwingungen häufen sich nicht im Endlichen. *Weder ein System von Massenpunkten noch ein Kontinuum schwingt so, wie es die Spektralserien anzeigen.*

Betrachten wir jetzt einige typische Spektren mit Serien. Der atomare *Wasserstoff* zeigt neben der *Balmer*serie

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 3, 4, 5 \ldots$$

die ultraviolette *Lyman*serie

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 2, 3, 4 \ldots$$

und die ultrarote *Paschen*serie

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 4, 5, 6 \ldots,$$

so daß man das Spektrum durch die allgemeine Formel

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

beschreiben kann. Auch Serien mit $m > 3$ sind gefunden worden. Wir sehen, daß es vorteilhaft ist, eine Spektrallinie durch die Wellenzahl $1/\lambda$ zu kennzeichnen, statt durch die Wellenlänge. Die Wellenzahl erscheint als Differenz zweier „*Terme*“

der Form R/n^2, wo n eine ganze Zahl ist. Unter geeigneten physikalischen Bedingungen kann man jede mögliche Kombination m, n auch im Spektrum finden.

Auch die Spektren der Alkalien zeigen einfache Gesetzmäßigkeiten. In ihrem Aufbau sind diese Spektren einander sehr ähnlich. In jedem fallen eine Anzahl Serien auf. *Rydberg* gab für sie Serienformeln an (1889). Er beschrieb die ,,Hauptserie", die auch stets in Absorption auftritt und in Emission besonders kräftig ist, durch die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = A - \frac{R}{(n+p)^2} \qquad n = 2, 3, 4 \ldots$$

Darin bedeutet R eine für alle Spektren (mit Einschluß des Wasserstoffs) nahezu gleiche Konstante (die ,,Rydberg"-Konstante 109 700 cm^{-1}); A ist dem Element eigentümlich und gibt die Lage der Seriengrenze an ($n = \infty$); p ist nur genähert konstant, für höhere n ist aber die Konstanz gut; p liegt bei den Alkalien etwa zwischen 0,0 und 0,4. Die zwei ,,Nebenserien" beschrieb Rydberg durch die Formeln

$$\frac{1}{\lambda} = B - \frac{R}{(n+d)^2} \qquad n = 3, 4, 5 \ldots$$

$$\frac{1}{\lambda} = B - \frac{R}{(n+s)^2} \qquad n = 2, 3, 4 \ldots$$

B gibt die gemeinsame Seriengrenze der beiden Nebenserien an; d und s sind für jedes Alkalispektrum genähert konstant; d liegt etwa zwischen 0 und $-0{,}5$; s etwa zwischen 0,6 und 0,9 (bei anderer Zählung von n zwischen $-0{,}4$ und $-0{,}1$). Die Konstante A läßt sich in der Form $R/(1+s)^2$, die Konstante B in der Form $R/(2+p)^2$ schreiben, wo s und p von den Werten in den vorhin genannten Serien wenig abweichen. Fügen wir noch eine weitere Serie hinzu, so wird das zunächst Auffallende an einem Alkalispektrum folgendermaßen beschrieben:

Hauptserie: $$\frac{R}{(1+s)^2} - \frac{R}{(n+p)^2} \qquad n = 2, 3, 4 \ldots$$

Erste Nebenserie: $$\frac{R}{(2+p)^2} - \frac{R}{(n+d)^2} \qquad n = 3, 4, 5 \ldots$$

Zweite Nebenserie: $\frac{R}{(2+p)^2} - \frac{R}{(n+s)^2}$ $n = 2, 3, \ldots$

Bergmannserie: $\frac{R}{(3+d)^2} - \frac{R}{(n+f)^2}$ $n = 4, 5, 6 \ldots.$

Dabei sind die Zahlen $n = 2, 3, 4 \ldots$ usw. nicht ganz willkürfrei angegeben, da man ja die Parameter s, p, d, f um eine Einheit ändern könnte; bei d und f sind sie so gewählt, daß die Parameter möglichst klein werden, die f werden sogar sehr klein.

Die Wellenzahlen erscheinen als Differenzen von Termen. Während es aber beim Wasserstoff nur eine Termserie gab: R/n^2 mit $n = 1, 2, 3 \ldots$, gibt es bei den Alkalien mehrere Termserien:

$$\frac{R}{(n+s)^2} \qquad n = 1, 2, 3 \ldots$$

$$\frac{R}{(n+p)^2} \qquad n = 2, 3, 4 \ldots$$

$$\frac{R}{(n+d)^2} \qquad n = 3, 4, 5 \ldots$$

$$\frac{R}{(n+f)^2} \qquad n = 4, 5, 6 \ldots.$$

Die angegebenen Serienformeln von Rydberg gelten insofern nur angenähert, indem die Größen s, p, d, f nur genähert konstant sind. Die Darstellbarkeit der Wellenzahlen durch zwei Terme gilt aber streng, das heißt, der Term $n = 2$ der Hauptserie stimmt genau mit dem „Grenzterm" der Nebenserien und der Term $n = 3$ der ersten Nebenserie genau mit dem Grenzterm der Bergmannserie überein. Neben den Termdifferenzen (in leichtverständlicher Schreibweise)

$$1\,s - np \qquad 2\,p - ns \qquad 2\,p - nd \qquad 3\,d - nf$$

treten im Spektrum auch

$$2\,s - np \qquad 3\,p - ns \qquad 3\,p - nd \qquad 3\,d - np \qquad 4\,d - nf$$

auf, andere wie

$$ms - ns \qquad mp - np \qquad ms - nd$$

nur unter besonderen physikalischen Bedingungen (z. B. in starken elektrischen Feldern). *Das System der Linien eines*

Spektrums läßt sich durch das einfachere System der Terme ersetzen. Die Wellenzahlen sind die Differenzen aus zwei Termen. Das ist das Kombinationsprinzip von *Rydberg* und *Ritz*. Es gilt für alle Linienspektren, nicht nur die der Alkalien.

Das Verzeichnis der Terme eines Alkalispektrums sieht nach dem Gesagten folgendermaßen aus:

...	...	...	...	...
$5\,s$	$5\,p$	$5\,d$	$5\,f$	...
$4\,s$	$4\,p$	$4\,d$	$4\,f$	
$3\,s$	$3\,p$	$3\,d$		
$2\,s$	$2\,p$			
$1\,s$				

Dabei ist die Wahl von oben und unten noch willkürlich. Die Terme $4\,f$, $5\,f$ . . . weichen sehr wenig von den Wasserstofftermen R/n^2 ab.

Es liegt nahe, die Terme außer durch die Laufzahl n (wie oben) noch durch eine Serienzahl l zu bezeichnen; wenn man den Zeichen s, p, d, f . . . in dieser Reihenfolge die Nummern 0, 1, 2, 3 . . . zuordnet, so treten unter gewöhnlichen physikalischen Bedingungen die Linien auf, die Terme mit benachbartem l verknüpfen ($l_1 - l_2 = \pm 1$), während andere Linien ($l_1 - l_2 = 0, 2$) nur unter besonderen Bedingungen erzwungen werden können. Das normale Alkalispektrum wird also durch

$$\frac{1}{\lambda} = F(n_1, l_1) - F(n_2\, l_2)$$

beschrieben, wo $l_1 - l_2 = \pm 1$ ist. Genähert ist

$$F = \frac{R}{[n + \alpha\,(l)]^2}.$$

18. Atommodell

Die verschiedenen Zweige der Physik und die Chemie, die an der Erforschung des Atombaues beteiligt sind, haben nicht zu einem einheitlichen Bilde vom Atom geführt. Die Regeln über die spezifische Wärme der Gase zeigten die Molekeln als starre Gebilde – erst nach Entdeckung des

Wirkungsquantums sah man, warum die Schwingungen der Atome in der Molekel nicht mitwirkten. Die kinetische Theorie der Gase kam mit der Vorstellung ziemlich harter Molekeln aus. Elektrolyse und anorganische Chemie zeigten, daß die Atome (entsprechend ihrer Valenz) gern einzelne Elektronen abgeben oder aufnehmen. Auch in den Gasentladungen traten solche abgegebenen Elektronen auf. Die Streuung der Röntgenstrahlen konnte von *J. J. Thomson* als Wirkung der Elektronen im Atom erklärt werden. Die Intensität dieser Streuung ergab sich, wenn man die Zahl der Elektronen ungefähr gleich dem halben Atomgewicht setzte. Eigenschaften der Linienspektren deuten einmal auf Bewegungen einzelner Elektronen, andererseits sind sie mit dieser Vorstellung doch nicht verständlich. Die organische Chemie lehrt das Atom als ein Gebilde kennen, an dessen Oberfläche Kräfte wirken, deren Ansatzstellen ihrer Zahl nach durch die Valenzzahl, ihrer Anordnung nach durch bestimmte Valenzwinkel (so bei O, N, C) angegeben werden.

Überraschende neue Eigenschaften des Atoms ergaben sich, als es gelang, rasche Teilchen durch die Materie hindurchzuschießen. *Lenard* untersuchte (um 1900) den Durchgang von Kathodenstrahlen durch Materie. Die Anzahl der hindurchgehenden Elektronen nahm gemäß

$$n = n_0 e^{-\gamma x} \qquad \frac{dn}{dx} = -\gamma n$$

mit der Schichtdicke x ab, und γ ergab sich als proportional der Atomdichte und dem Atomgewicht. γ hing auch von der Geschwindigkeit ab und wurde bei raschen Kathodenstrahlen sehr klein. Der Raum, den ein Atom (nach den Erfahrungen der kinetischen Gastheorie) einnimmt, ist für diese raschen Elektronen zum größten Teil durchdringlich. *Rutherford* benutzte (um 1910) die α-Teilchen der radioaktiven Prozesse, die er als Helium-Atomkerne erkannte. Auch er fand, daß der Raum der durchschossenen Atome diesen Teilchen gegenüber fast leer war. Er fand aber gelegentlich starke Ablenkungen von α-Teilchen, wie sie nur durch sehr starke Kräfte hervorgerufen werden können. Er stellte

die Hypothese auf, daß diese Ablenkungen bei starker Annäherung an sehr kleine geladene Teilchen innerhalb des Atoms auftreten. Er konnte diese Hypothese prüfen, indem er die Abhängigkeit der Zahl der abgelenkten α-Teilchen vom Ablenkungswinkel berechnete und mit der gemessenen Abhängigkeit verglich.

Wir rechnen diese „*Rutherfordsche Streuformel*" aus für den Fall, daß die Masse der ablenkenden Teilchen groß ist gegenüber der Masse der α-Teilchen. Dem ablenkenden Teilchen geben wir die Ladung Ze, dem α-Teilchen die Ladung ze. Für die Bahn eines α-Teilchens um die ruhend gedachte Punktladung Ze ergeben Energiesatz und Drehimpulssatz in Polarkoordinaten

$$\frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + \frac{zZe^2}{r} = E$$

$$mr^2\dot{\varphi} = P$$

die Bahngleichung

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k}\left[1 + \varepsilon\cos(\varphi - \varphi_0)\right] \tag{1}$$

mit

$$\left\{\begin{aligned} k &= -\frac{P^2}{mzZe^2} \\ \varepsilon^2 - 1 &= \frac{2EP^2}{mz^2Z^2e^4} \qquad \varepsilon > 0 \end{aligned}\right. \tag{2}$$

(Mechanik, Abschnitt 28). Im Falle der Anziehung $zZ < 0$, $k > 0$ und $E < 0$, $\varepsilon < 1$ ist wegen

$$\frac{1}{k}(1 + \varepsilon) \geqq \frac{1}{r} \geqq \frac{1}{k}(1 - \varepsilon)$$

$$1 \geqq \cos(\varphi - \varphi_0) \geqq -1$$

die Bahn eine Ellipse. Im Falle der Anziehung $zZ < 0$, $k > 0$ und $E > 0$, $\varepsilon > 1$ ist wegen

$$\frac{1}{k}(1 + \varepsilon) \geqq \frac{1}{r} \geqq 0$$

$$1 \geqq \cos(\varphi - \varphi_0) \geqq -\frac{1}{\varepsilon}$$

die Bahn ein Hyperbelast um das Kraftzentrum. Im Falle der Abstoßung $zZ > 0$, $k < 0$ kommt nur $E > 0$, $\varepsilon > 1$ vor; wegen

$$\frac{1}{k}(1-\varepsilon) \geqq \frac{1}{r} \geqq 0$$

$$-1 \leqq \cos(\varphi - \varphi_0) \leqq -\frac{1}{\varepsilon}$$

ist die Bahn ein Hyperbelast, der das Kraftzentrum flieht (Abb. 13). In diesem Falle, den wir allein weiter verfolgen wollen, ergibt sich für den Ablenkungswinkel ϑ

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{1}{\varepsilon}$$

$$\operatorname{cotg}\frac{\vartheta}{2} = \sqrt{\varepsilon^2 - 1} = \sqrt{\frac{2EP^2}{m z^2 Z^2 e^4}}\,.$$

Drücken wir E und P durch Anfangsgeschwindigkeit v und Abstand a von der durch das Kraftzentrum gehenden Parallelen zur Anfangsrichtung aus (Abb. 13)

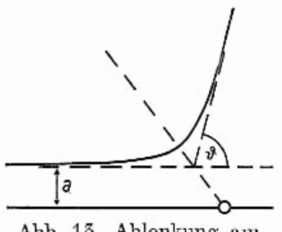


Abb. 13. Ablenkung am Atomkern

$$2E = mv^2$$
$$P = mav,$$

so folgt

$$\operatorname{cotg}\frac{\vartheta}{2} = \frac{mav^2}{zZe^2}\,. \tag{3}$$

Der Ablenkungswinkel ϑ hängt bei fester Anfangsgeschwindigkeit v vom Abstand a ab. Dem Bereich $\mathrm{d}a$ des Abstandes entspricht ein Bereich $\mathrm{d}\vartheta$ der Ablenkung gemäß

$$-\frac{\mathrm{d}\vartheta}{2\sin^2\vartheta/2} = \frac{mv^2}{zZe^2}\,\mathrm{d}a\,. \tag{4}$$

Die Anzahl der ankommenden Teilchen, die in einem Abstand zwischen a und $a + \mathrm{d}a$ am Kraftzentrum vorbeiziehen, ist $2\pi n a\,\mathrm{d}a$, wenn n auf den Querschnitt 1 fallen. Wegen [vgl. (3) und (4)]

$$2\pi n a\,\mathrm{d}a = -\pi n\left(\frac{zZe^2}{mv^2}\right)^2 \frac{\cos\vartheta/2}{\sin^3\vartheta/2}\,\mathrm{d}\vartheta = -\frac{1}{2}\pi n\left(\frac{zZe^2}{mv^2}\right)^2 \frac{\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta}{\sin^4\vartheta/2}\,.$$

gehen bei n auf den Querschnitt 1 fallenden Teilchen die Anzahl

$$\frac{n}{4}\left(\frac{zZe^2}{mv^2}\right)^2 \frac{d\omega}{\sin^4 \vartheta/2} \tag{5}$$

in den Raumwinkel $d\omega$ ($= 2\pi \sin\vartheta \, d\vartheta$) mit der Ablenkung ϑ.

Rutherford konnte zunächst die Abhängigkeit von ϑ gut bestätigen, später auch die von v. Die gute Übereinstimmung der Winkelabhängigkeit (5) mit der gemessenen konnte nur so verstanden werden, daß das Coulombsche Gesetz bis sehr nahe an das Kraftzentrum heran galt; später fand man Abweichungen unterhalb des Abstandes 10^{-12} cm. *Chadwick* fand (mit $z = 2$) Z ungefähr gleich dem halben Atomgewicht. Die Untersuchungen führten *Rutherford* zur Aufstellung seines Atommodells: *Das Atom besteht aus einem sehr kleinen Kern, der fast die ganze Atommasse und eine positive Ladung Ze trägt, und* (im unionisierten Zustand) *aus Z Elektronen. Van den Broek* deutete die Zahl Z als die *Nummer des Elements* in der Reihenfolge des periodischen Systems der Elemente; diese Annahme wurde durch Vervollständigung dieses periodischen Systems bestätigt.

19. Versagen der klassischen Theorie

Das Rutherfordsche Atommodell ist experimentell im Laufe der Zeit immer besser gesichert worden. Nach ihm ist das Atom ein System bewegter elektrischer Ladungen. Auch im normalen, unangeregten Zustand müssen Ladungen in Bewegung sein. Man hat ein solches System mit dem Sonnensystem verglichen, der positive schwere Kern entspricht der Sonne, die Elektronen den Planeten. Es ist aber ein erheblicher Unterschied vorhanden. Während die Bewegungen des Sonnensystems lange Zeit praktisch unverändert fortdauern können – das Sonnensystem „stabil" ist –, ist ein System bewegter elektrisch geladener Körper nicht stabil. Nach den gesicherten Sätzen der Elektrodynamik strahlt eine elektrische Ladung Energie aus, sobald sie sich anders als geradlinig und gleichförmig bewegt. Nach dieser Theorie

müßte also das nach Rutherford gebaute Atom dauernd Energie verlieren. Das könnte nur so geschehen, daß die Elektronen im Laufe der Zeit immer näher an den Kern rücken. Die Strahlung der bewegten elektrischen Ladungen müßte zum Zusammenbruch des Atoms führen.

Wir schätzen die Zeit ab, in der sich das Atom wesentlich verändern müßte. Ein harmonisch schwingender elektrischer Dipol vom Moment $\mathfrak{p}$ zeigt (Elektrik, Abschnitt 62) eine Energieänderung durch Ausstrahlung:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = -\frac{2\,\ddot{\mathfrak{p}}^2}{3\,c^3},$$

und wenn er eine harmonisch schwingende Ladung ($\pm\, e$) ist, gilt

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = -\frac{2\,e^2}{3\,c^3}\,\ddot{\mathfrak{x}}^2$$

$$|\,\mathfrak{x}\,| = |\,a\cos\omega t\,|,$$

im Zeitmittel:

$$\overline{\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}} = -\frac{e^2}{3\,c^3}\,a^2\omega^4.$$

Damit eine harmonisch schwingende Punktladung als schwingender Dipol behandelt werden kann, ist nötig, daß die Amplitude der Schwingung klein gegen die Wellenlänge der ausgesandten Strahlung ist.

Bei einem Wasserstoffatom, dessen eines Elektron auf einer Kreisbahn umlaufen möge, denken wir uns diese gleichförmige Kreisbewegung aus zwei senkrecht zueinander verlaufenden harmonischen Schwingungen zusammengesetzt. Da die Ausdehnung eines Atoms klein ist gegen die uns interessierenden Wellenlängen, erhalten wir für dieses H-Atom

$$\overline{\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}} = -\frac{2\,e^2}{3\,c^3}\,a^2\omega^4 = -\frac{e^2}{2\,a}\cdot\frac{\omega}{2\,\pi}\cdot\frac{8\,\pi}{3}\left(\frac{a\,\omega}{c}\right)^3;$$

bei einem Umlauf wird der Anteil $(8\,\pi/3)\,(a\,\omega/c)^3$ der Energie $e^2/2\,a$ ausgestrahlt. Setzen wir als Strahlungsfrequenz die niedrigste auch in Absorption auftretende Frequenz des H-Atoms, die der ersten Linie der ,,Lymanserie" mit

$1/\lambda \approx 8 \cdot 10^4\,\text{cm}^{-1}$, $\omega/c \approx 5 \cdot 10^5\,\text{cm}^{-1}$ ein, so bekommen wir mit $a \approx 10^{-8}\,\text{cm}$ den Faktor

$$\frac{8\,\pi}{5}\left(\frac{a\,\omega}{c}\right)^3 \approx 10^{-6}$$

mit $a \approx {}^1/_2 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$ eine Zehnerpotenz weniger. Das H-Atom müßte sich also nach 10^6 bis 10^7 Umläufen, d. h. in etwa 10^{-8} sec wesentlich verändert haben.

Die Erfahrungen zeigen aber, daß es einen stabilen Normalzustand des H-Atoms und der anderen Atome gibt. Die Chemie insbesondere lehrt einen solchen Zustand mit bestimmter Energie kennen. Wir verzeichnen also als erste Schwierigkeit: *Bei Zugrundelegung des Rutherfordschen Atommodells ist die Stabilität der Atome unverständlich.*

Auch ein fester Radius der Atome ist, wie wir im Abschnitt 2 gesehen haben, nicht verständlich. Wir buchen also als zweite Schwierigkeit: *Auch abgesehen von der Ausstrahlung ist eine bestimmte Größe der Atome unverständlich.*

Die Stabilität der Atome ist eine Angelegenheit des Grund- oder Normalzustandes. Ein Atom kann „angeregt" werden, z. B. in einer Gasentladung, und es strahlt dann tatsächlich Energie aus. Empirisch strahlt es diskrete Frequenzen; theoretisch müßte sich aber im Rutherfordschen Modell infolge des Energieverlustes bei der Ausstrahlung die Größe der Elektronenbahn und damit die Frequenz stetig verändern. Wir haben als dritte Schwierigkeit: *Die diskreten Frequenzen, die ein angeregtes Atom tatsächlich ausstrahlt, sind unverständlich.*

Es deutet alles daraufhin, daß der Zusammenhang zwischen der Ausstrahlung der Atome und der Bewegung der Elektronen nicht der ist, den die Elektrodynamik fordert. Im Normalzustand ist die Ausstrahlung in Wirklichkeit gar nicht da, und im angeregten Zustand führt sie nicht zu einer stetigen Veränderung der Elektronenbewegung. Aber auch wenn man von dieser theoretisch geforderten Veränderung der Elektronenbewegung infolge der Ausstrahlung absieht, bleibt eine weitere (im Abschnitt 17 schon erwähnte) Schwierigkeit. Beim Wasserstoffatom ist die Bewegung des Elektrons

dann periodisch, d. h. sie enthält eine Grundfrequenz und Oberfrequenzen, die ganzzahlige Vielfache davon sind („harmonische" Oberfrequenzen). Das empirische Spektrum zeigt solche Oberfrequenzen nicht, vielmehr eine andersartige Anordnung der Frequenzen. Wir verzeichnen als vierte Schwierigkeit: *Das Wasserstoffspektrum zeigt nicht die harmonischen Oberfrequenzen, die aus dem Rutherfordschen Modell folgen.*

20. Bohrsche Grundpostulate

N. Bohr zog aus diesen Schwierigkeiten, die das Rutherfordsche Atommodell einer Theorie des Atombaues entgegensetzte, nicht den Schluß, daß das Atommodell ein Irrtum sei. Er sah vielmehr (1913), daß die genannten Schwierigkeiten mit den Grundlagen einer Theorie des Atombaues zusammenhingen und anderen Schwierigkeiten ähnlich sind, die zur Einführung des Planckschen Wirkungsquantums geführt haben. Die empirische Stabilität der Atome und die diskreten Spektralfrequenzen auf der einen Seite und das empirisch gesicherte Rutherfordsche Modell auf der anderen Seite zeigten Bohr, daß mindestens der Zusammenhang zwischen Elektronenbewegung und Ausstrahlung der Atome nicht anschaulich vorgestellt werden kann.

Ähnliches galt für den Planckschen Oszillator mit den Energiestufen $E = nh\nu$ (Abschnitt 9). In seinem Grundzustand ($n = 0$) kann er die Frequenz ν absorbieren, aber nicht emittieren; der Grundzustand ist stabil. In den angeregten Zuständen ($n > 0$) emittiert und absorbiert er ν, ändert aber seine Energie nicht stetig, sondern nur um $\pm h\nu$. Beim Photoeffekt hat Einstein eine Frequenz ν mit einer Energiedifferenz durch die Gleichung (Abschnitt 15) verbunden:

$$h\nu = A + \frac{m}{2} v^2 .$$

Energie geht auch hier nur in Quanten $h\nu$ von der Strahlung in die Materie über. Bohr verallgemeinerte diese beiden Ansätze einer Theorie des atomaren Geschehens in seinen „Grundpostulaten". Sie lauten:

Erstes Postulat: Ein atomares System hat „stationäre Zustände" mit bestimmten diskreten Energiewerten: $E_0, E_1, E_2 \ldots$.

Zweites Postulat: Ein atomares System kann seine Energie nur ändern, indem es von einem stationären Zustand in einen anderen übergeht. Wenn mit diesem Übergang Emission oder Absorption von Strahlung verknüpft ist, so ist deren Frequenz mit der Energieänderung durch die Beziehung verbunden:

$$h\nu = E_a - E_e.$$

Die Indices a und e entsprechen dem Anfangs- und Endzustand; wir zählen also Emissionsfrequenzen positiv, Absorptionsfrequenzen negativ. Da manchmal die Benutzung der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ bequemer ist als die der Frequenz ν, führen wir neben dem Planckschen Wirkungsquantum h auch die Größe $\hbar = h/2\pi$ ein; so haben wir

$$h\nu = \hbar\omega = E_a - E_e \tag{1}$$

(das im Abschnitt 2 benutzte $\hbar$ wird sich als $h/2\pi$ erweisen).

Da unter den stationären Zuständen ein energetisch tiefster (E_0) angenommen wird, ist die *Stabilität* des Grund- oder Normalzustandes *gewährleistet*. Das zweite Postulat verknüpft die Spektralfrequenzen nicht mit einem, sondern immer mit zwei Energiestufen des atomaren Systems. So sind

$$\frac{E_0 - E_1}{h}, \quad \frac{E_0 - E_2}{h}, \quad \frac{E_0 - E_3}{h} \ldots$$

(alle negativ) die Absorptionsfrequenzen des Grundzustandes E_0; ihre Beträge sind aber auch je eine Emissionsfrequenz der angeregten Zustände $E_1, E_2, E_3 \ldots$. Eine Frequenz erscheint nach dem zweiten Postulat als Differenz:

$$\nu = \frac{E_a}{h} - \frac{E_e}{h}$$

und die zugehörige Wellenzahl als:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_a}{hc} - \frac{E_e}{hc}. \tag{2}$$

Die Terme des Rydberg-Ritzschen Kombinationsprinzips (Abschnitt 17) *finden eine physikalische Deutung als durch* hc *dividierte Werte der Energien der stationären Zustände.* Ist

das empirische Spektrum eines Atoms (oder einer Molekel) soweit geordnet, daß das System der Terme bekannt ist, so sind die Energien E_0, E_1, $E_2 \ldots$ der stationären Zustände bekannt. Der Grundzustand (E_0) entspricht dabei dem den Absorptionsfrequenzen des unangeregten Atoms (oder der unangeregten Molekel) gemeinsamen Term. Wenn die Absorptionsfrequenzen des unangeregten Atoms eine Serie bilden, so wird man ihnen die Energieänderungen $E_0 - E_1$, $E_0 - E_2$, $E_0 - E_3 \ldots$ zuordnen, der Termdifferenz zwischen Grundterm und Seriengrenze entspricht dann die Ionisierungsenergie des Grundzustandes.

Man kann in einem einzigen Diagramm die Energiestufen und die Frequenzen oder Wellenzahlen eines Atoms darstellen (Abb. 14, 20 usw.).

Der experimentelle Nachweis, daß die Terme (die zunächst Rechengrößen für die Spektralfrequenzen sind) *wirklich Energien entsprechen, ist durch die Elektronenstoßversuche von Franck und Hertz* (1914) *erbracht worden.* Bei den Versuchen werden Elektronen durch Beschleunigung in einem elektrischen Feld auf eine wählbare Geschwindigkeit gebracht; sie erhalten eine kinetische Energie

$$\frac{m}{2} v^2 = eV$$

(V ist die durchlaufene Spannung); mit dieser treffen sie auf die Atome eines Gases. Sie gehen fast ungehindert durch das Gas, wenn ihre kinetische Energie nicht ausreicht, die Atome aus ihrem Grundzustand in einen höheren Zustand zu bringen; sobald aber V so groß gewählt wird, daß dies möglich ist, geht der Elektronenstrom, der das Gas durchsetzt deutlich zurück. Den verschiedenen Knicken, die die Kurve des Elektronenstromes als Funktion von V zeigt, lassen sich die möglichen Übergänge in höhere Energiezustände zuordnen.

Die Energiedifferenzen zwischen Zuständen eines atomaren Systems können also durch Messung einer Spannung V (vgl. auch Abschnitt 15), also in eV (e-Volt) gemessen werden; sie können auch gemessen werden als Termdifferenzen in Wellenzahlen, also in der Einheit hc cm^{-1}; weiter kann man sie viel-

leicht thermochemisch messen, etwa in kcal/Mol oder kcal/L; da kT eine Energie ist, kann man auch die Einheit k Grad benutzen. Wir merken uns die Umrechnung:

$$1\,e\text{V} = 1{,}60 \cdot 10^{-12}\,\text{erg} = 8060\,hc\,\text{cm}^{-1} = 23{,}0\,\text{kcal}\,L^{-1} = 11\,600\,k\,\text{Grad}\,.$$

21. Theorie des Wasserstoffatoms

Auf der eben geschilderten Grundlage gab *Bohr* eine Theorie des Wasserstoffatoms. Es hat nur ein Elektron. *Nach der klassischen Theorie* läuft es auf einer Ellipse, in deren einem Brennpunkt der Kern steht. Während einzelner Umläufe ist die Energieänderung durch Ausstrahlung nicht merklich, wir sehen von ihr ab (wie man auch ein Pendel weitgehend unter Vernachlässigung der Reibung behandeln kann). Im Falle einer Kreisbahn folgt, da die Zentripetalkraft eben die Coulombsche Anziehung

$$m\,\omega^2 a = \frac{e^2}{a^2}$$

ist, das dritte Keplersche Gesetz in der Form

$$\omega^2 a^3 = \frac{e^2}{m}\,.$$

Setzen wir kinetische Energie $m\omega^2 a^2/2 = e^2/2\,a$ und potentielle Energie $-e^2/a$ zusammen, so erhalten wir die Energie

$$E = -\frac{e^2}{2\,a}\,.$$

Das dritte Keplersche Gesetz und der Ausdruck für die Energie gelten, wie die Mechanik lehrt (Mechanik, Abschnitte 28 und 29), auch für die Ellipsenbahnen, wo a jetzt die große Halbachse ist. Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang von $E\,(<0)$, a und ν (jetzt statt ω genommen):

$$a = \frac{e^2}{2\,|\,E\,|} \qquad \nu^2 = \frac{2\,|\,E\,|^3}{\pi^2 m\,e^4}\,. \tag{1}$$

In der klassischen Theorie sind alle Werte von $|\,E\,|$ möglich.

Das empirische Spektrum mit den Wellenzahlen

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

(m hier nicht Elektronenmasse, sondern ganze Zahl) deutet nun Bohr durch die Annahme der Energien

$$(2) \qquad E_n = -\frac{Rch}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3 \ldots .$$

Das negative Vorzeichen muß gewählt werden, wenn es einen Zustand tiefster Energie, also einen stabilen Grundzustand geben soll. *Ein Wasserstoffatom kann nur in Zuständen der Energien E_n gemäß* (2) *existieren.* Die Beziehung zwischen den Energiestufen und den empirischen Spektralserien (Abschnitt 17) gibt Abb. 14 an. Die Lymanserie tritt, als zum Grundzustand gehörig, auch in Absorption auf.

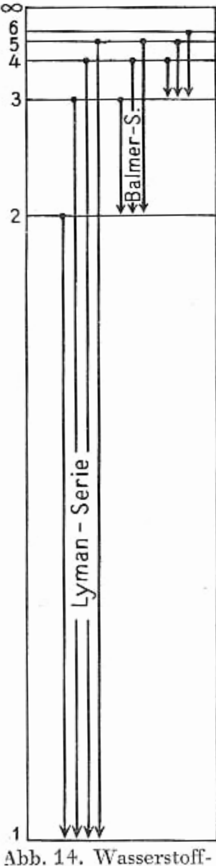


Abb. 14. Wasserstoffspektrum

Zunächst fällt die Verschiedenheit der klassischen und der quantenhaften Beschreibung der Zustände des Wasserstoffatoms auf. Bohr findet aber *einen bemerkenswerten Zug der Übereinstimmung* beider Beschreibungen. Zu einer bestimmten Energie gehören in der klassischen Beschreibung eine Grundfrequenz ν, die durch (1) angegeben wird, und (da die Ellipsenbewegung nicht eine harmonische Schwingung ist) Oberfrequenzen $\tau\nu$ mit $\tau = 1, 2, 3 \ldots$. Emissionsfrequenzen und Absorptionsfrequenzen sind gleich. In der quantentheoretischen Beschreibung gehören zur Energie E_n die Frequenzen

$$(3) \qquad \nu = Rc\left[\frac{1}{(n-\tau)^2} - \frac{1}{n^2}\right],$$

in Emission mit $\tau = 1, 2, 3 \ldots$, in Absorption mit $\tau = -1, -2, -3 \ldots$. Emissions- und Absorptionsfrequenzen sind hier verschieden. Für große n und $\tau = 1$ erhalten wir nach (3) genähert die Frequenzen

$$\nu \approx -Rc \frac{\mathrm{d}\frac{1}{n^2}}{\mathrm{d}n} = \frac{2Rc}{n^3},$$

für andere τ genähert das τ-fache. Für $\tau = 1$ wird also:

$$\nu^2 \approx \frac{4R^2c^2}{n^6} = \frac{4|E|^3}{Rch^3}.$$

Diese (genähert für große n gültige) Formel zeigt dieselbe Abhängigkeit der Frequenz von der Energie wie die Formel (1) der klassischen Beschreibung, wenn man

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \tag{4}$$

setzt. *Wenn die Rydbergkonstante R diesen Wert hat, ergeben klassische und quantentheoretische Beschreibung für große Werte von n denselben Zusammenhang zwischen Frequenz und Energie.* Mit den empirischen Werten $e = 4{,}80 \cdot 10^{-10}$ esL, $e/m = 1{,}76 \cdot 10^8$ C/g, $h = 6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg sec erhält man in der Tat $R = 1{,}097 \cdot 10^5\,\mathrm{cm}^{-1}$. Wir schreiben jetzt die Formel (2) der Energiestufen in der Form

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2n^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2n^2}. \tag{5}$$

Wir haben eben *das Bohrsche Korrespondenzprinzip* kennengelernt: *In Gebieten, wo die diskrete Struktur der Energiestufen nicht wesentlich ist* (große n), *geben klassische Theorie und Quantentheorie genähert die gleichen Ergebnisse, um so genauer, je weniger die diskrete Struktur von Bedeutung ist.* Für eine vorgegebene Genauigkeit der Messungen gibt es große Werte von n, bei denen nicht mehr entschieden werden kann, ob einer Bahn die Quantenzahl n oder $n+1$ zukommt, bei denen auch nicht mehr entschieden werden kann, ob bei Ausstrahlung die Bahn sich stetig ändert oder durch Übergang vom Zustand n zu den Zuständen $n-1$, $n-2 \ldots$. In diesen Gebieten kann also die anschauliche

Beschreibung der Bewegung benutzt werden; sie kommt nicht in meßbaren Widerspruch zur quantentheoretischen Beschreibung auf Grund der Bohrschen Postulate.

Für kleine Quantenzahlen n müssen wir aber auf eine anschauliche Beschreibung des Zusammenhanges von Energie, Frequenz, Bahn usw. verzichten. Zusammenhänge wie

$$a = \frac{e^2}{2\,|E|} = \frac{\hbar^2 n^2}{me^2} = n^2 \cdot 0{,}53 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \tag{6}$$

haben für kleinere n nur genäherte Gültigkeit. Insbesondere ist der „Wasserstoffradius" $\hbar^2/me^2 = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm nur eine Rechengröße oder eine sehr genäherte Angabe über die Größe des H-Atoms. Immerhin besagt die Formel (6), daß die Ausdehnung der Atome mit der Quantenzahl n rasch wächst. Bei nicht extrem niedrigem Gasdruck können sich Bahnen mit hohem n nicht ausbilden, und wir verstehen jetzt, warum man im Laboratorium keine langen Spektralserien erhält, wohl aber sie in Nebelflecken und auch in Sternspektren beobachten kann

Ein hübscher Nebenerfolg der Bohrschen Deutung des Wasserstoffspektrums war die Deutung der in Sternspektren beobachteten und zuerst auch dem Wasserstoff zugeschriebenen „*Pickeringserie*". Die Linien dieser Serie liegen jeweils etwa in der Mitte zwischen den Linien der Balmerserie; für sie gilt die Serienformel

$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{4} - \frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}\right];$$

eben wegen dieser engen Beziehung zur Balmerserie schrieb man sie dem Wasserstoff zu. Rydberg sagte auf Grund des Kombinationsprinzips eine Serie

$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

voraus, von der auch bald eine Linie gefunden wurde.

Bohr überlegte sich nun den Bau des Spektrums eines Ions mit einem Elektron und der Kernladung Ze. Die

Coulombsche Anziehung ist jetzt Ze^2/a^2, und in den Gleichungen (1) (5) ist e^4 durch Z^2e^4 zu ersetzen. Insbesondere ist die Energie der diskreten Zustände

$$E_n = -\frac{Z^2 m e^4}{2\hbar^2 n^2},$$

und die quantentheoretischen Wellenzahlen werden entsprechend

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) = R\left[\frac{1}{\left(\frac{m}{Z}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n}{Z}\right)^2}\right].$$

Mit $Z = 2$, $m = 4$ und ungeradem n erhält man die Pickeringserie, die Linien mit geradem n fallen in die Balmerlinien. Bohr schrieb darum die Pickeringserie dem einfach ionisierten Heliumatom (He^+) zu. Genaue Messungen der Linien ergaben übrigens ein etwas größeres R als bei der Balmerserie, und die Linien mit geradem n konnten auch dicht neben den Balmerlinien gefunden werden. Die theoretische Erklärung ergab sich leicht durch Berücksichtigung der schwachen Mitbewegung des Kernes. Danach (Mechanik, Abschnitt 40) ist in den Gleichungen die Elektronenmasse m durch die Kombination $m/[1 + (m/M)]$ aus Elektronenmasse und Kernmasse M zu ersetzen und letztere ist bei H und He verschieden. Auch der Unterschied gegen das R der schweren Atome ist so erklärt.

Viertes Kapitel

QUANTENTHEORIE AUF GRUND DES KORRESPONDENZPRINZIPS

22. Korrespondenzprinzip für einen Freiheitsgrad

Wir kommen jetzt zu einem entscheidenden Punkt der Quantentheorie. Das erste Bohrsche Postulat behauptet (in einer noch abzusteckenden Allgemeinheit) die Existenz diskreter Energiestufen E_0, E_1, $E_2 \ldots$, das zweite verknüpft sie mit den emittierten und absorbierten Frequenzen. Beide zusammen ermöglichen, aus dem beobachteten Spektrum

eines Atoms auf seine möglichen Energiewerte zu schließen. Die Postulate geben aber noch keine Handhabe, diese Energiewerte aus dem Atommodell zu berechnen. Eine solche Handhabe bietet aber das Bohrsche Korrespondenzprinzip, das (im Abschnitt 21) bei der quantentheoretischen Deutung des Wasserstoffspektrums sich abzeichnete. Im Groben muß die klassische Theorie richtig sein. Das Korrespondenzprinzip fordert darum zunächst, daß für makroskopische Vorgänge die quantentheoretische Behandlung und die klassische Behandlung das gleiche Ergebnis liefern. Es fordert entsprechend, daß bei solchen atomaren Vorgängen, bei denen die Diskretheit der Energiestufen nicht wesentlich ins Gewicht fallen kann, da ihre Abstände klein sind gegen die Energiewerte selbst, die quantentheoretische Behandlung genähert die gleichen Ergebnisse liefert wie die klassische. Es geht schließlich noch weiter in der Forderung: *von der klassischen Beschreibung der Eigenschaften eines Atoms soll nur so weit abgewichen werden, als zur Erfüllung der beiden Bohrschen Postulate nötig ist.*

Die Bohrschen Postulate bedeuten ein *Abgehen von der anschaulichen Beschreibung* der Bewegungen. Das Korrespondenzprinzip macht dieses Abgehen *sehr schonend*, indem die Anschauung gerade nur soviel aufgehoben wird, als nötig ist, die Postulate zu erfüllen. Im Laufe unserer weiteren Überlegungen werden wir diese Begrenzung der anschaulichen Beschreibbarkeit der Vorgänge als den eigentlichen Kern der Quantentheorie kennenlernen.

Wir erläutern jetzt die Anwendung des Korrespondenzprinzips an Systemen mit einem Freiheitsgrad und achten dabei zunächst mehr auf die qualitativen Zusammenhänge. Eine ins quantitative gehende Formulierung soll dann der nächste Abschnitt bringen.

Wir gehen aus von der Behandlung nach der klassischen Mechanik. In ihr bestimmt die Bewegungsgleichung die Bewegung noch nicht eindeutig; die allgemeine Lösung der Bewegungsgleichung enthält vielmehr zwei (mathematisch) willkürliche Integrationskonstante. Die einzelne Bewegung wird aus der Schar der auf Grund der Massen und Kräfte

möglichen Bewegungen durch Angabe einer wesentlichen Integrationskonstante – etwa der Energie E – und durch Angabe einer unwesentlichen Integrationskonstante – etwa einer Anfangsphase – herausgehoben. Die wesentlichen Eigenschaften der einzelnen Bewegung sind also durch die Energie E bestimmt. Bei periodischen Bewegungen ist die Frequenz eine Funktion von E; diese Funktion $\nu_{\mathrm{kl}}(E)$ kann auf Grund der klassischen Mechanik berechnet werden. Wenn die Bewegung nicht ganz einfach ist (nämlich nicht eine harmonische Schwingung oder ein gleichförmiger Umlauf ist), enthält sie außer dieser „Grundfrequenz" noch die „Oberfrequenzen", die ganzzahlige Vielfache $\tau\nu_{\mathrm{kl}}(E)$ der Grundfrequenz sind. Eine Koordinate (x) hängt gemäß

$$x = \sum_{\tau} a_\tau \cos(2\pi\tau\nu_{\mathrm{kl}}t + \alpha_\tau)$$

von der Zeit ab. Die Frequenzen $\tau\nu_{\mathrm{kl}}$ treten in Emission und Absorption auf; Abb. 15, linker Teil, gibt das Spektrum an (Absorptionsfrequenzen sind dabei negativ gerechnet, $\tau = -1, -2 \ldots$).

Statt der Frequenzen $\tau\nu_{\mathrm{kl}}(E)$ fordert nun die Quantentheorie den Zusammenhang

$$(1) \qquad \nu_{\mathrm{qu}} = \frac{1}{h}[E(n) - E(n-\tau)]. \qquad \tau = \pm 1, \pm 2 \ldots .$$

Ein solches Spektrum ist für einen Wert von n in Abb. 15 rechts gezeichnet. Emissions- und Absorptionsfrequenzen

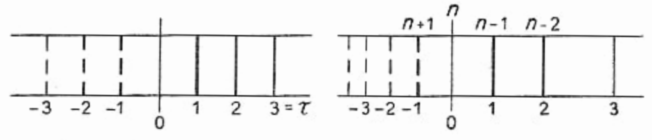


Abb. 15. Klassisches und quantentheoretisches Spektrum

sind im allgemeinen verschieden. Wenn $E(n)$ eine einigermaßen glatte Funktion von n ist, ist aber der Unterschied nicht sehr groß; auch ist dann $E(n) - E(n-\tau)$ genähert das τ-fache von $E(n) - E(n-1)$. Es läßt sich also bei geeigneter Wahl von $E(n)$ das quantentheoretische Spektrum dem klassischen ähnlich machen (in Abb. 15 geschehen).

Das Korrespondenzprinzip eröffnet danach folgende Möglichkeit, die Energiestufen $E(n)$ genähert zu bestimmen. *Man wähle die Größen $E(n)$ so, daß die daraus nach dem zweiten Bohrschen Postulat folgenden Frequenzen möglichst gut mit den Frequenzen des klassischen Modells hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Energie übereinstimmen.* Die klassischen Oberfrequenzen ($|\tau| = 1, 2, 3\ldots$) entsprechen dabei den verschieden großen Änderungen von n in $n-\tau$.

Neben diesem „Korrespondenzprinzip der Frequenzen" können wir noch ein „Korrespondenzprinzip der Statistik" aufstellen. Wenn die stationären Zustände Bohrs alle das statistische Gewicht 1 haben sollen (beim Planckschen Oszillator war es so), so wird ein ganzes Gebiet des Phasenraumes (hier der q, p-Ebene) der Ausdehnung h durch einen einzigen Fall ersetzt. Diese Ersetzung soll so geschehen, daß dieser Fall von den Zuständen, die er ersetzt, möglichst wenig abweicht. Die beiden Korrespondenzprinzipien werden (unter Beachtung ihres Näherungscharakters) auf dasselbe Ergebnis führen.

Als erstes Beispiel behandeln wir den *harmonischen Oszillator*. Nach der klassischen Mechanik ist die Frequenz ν_{kl} von der Energie unabhängig und es treten keine Oberfrequenzen auf (es kommt nur $\tau = \pm 1$ vor). Das Korrespondenzprinzip der Frequenzen wird erfüllt, indem man nur Übergänge mit $\tau = \pm 1$ $(n \to n \pm 1)$ zuläßt, die Differenzen $E(n) - E(n-1)$ von n unabhängig und gleich $h\nu_{\text{kl}}$ macht. So erhält man die Energieformel

$$E(n) = (n + \alpha)\, h\nu = (n + \alpha)\, \hbar\omega \tag{2}$$

des harmonischen Oszillators ($h = 2\pi\hbar$). α läßt sich auf Grund des Korrespondenzprinzips nicht bestimmen. Bei der Hohlraumstrahlung zeigt die Erfahrung, daß bei den elektromagnetischen Eigenschwingungen $\alpha = 0$ zu setzen ist.

Um auch das Korrespondenzprinzip der Statistik anwenden zu können, beachten wir, daß den klassischen Bewegungen in der Phasenebene Ellipsen

$$E = \frac{m}{2}\,\omega^2 a^2 = 2\,\pi^2 m \nu^2 a^2$$

(a Amplitude) mit den Flächeninhalten (a und b Halbachsen)

$$\Phi = \pi a b = \pi m \omega a^2 = 2\pi^2 m \nu a^2 = \frac{E}{\nu}$$

entsprechen (vgl. Abschnitt 11). Wollen wir jedesmal einen Ellipsenring des Inhaltes h durch zwei Fälle der Quantentheorie begrenzen, so müssen wir

$$\frac{E(n) - E(n-1)}{\nu} = h$$

$$E(n) = (n + \alpha)\, h\nu$$

setzen.

Beim harmonischen Oszillator ist das Abgehen von der anschaulichen Beschreibbarkeit der Bewegung noch geringfügig. Das liegt an dem besonderen Umstand, daß die klassische Frequenz nicht von der Energie abhängt und darum unverändert in die Quantentheorie übernommen werden kann. In der klassisch-anschaulichen Beschreibung nicht enthalten ist die Beschränkung der Energie auf diskrete Werte.

Als zweites Beispiel betrachten wir einen Massenpunkt, der sich auf einer Geraden unter dem Einfluß einer ortsabhängigen Kraft bewegt und beschränken uns auf den Fall periodischer Bewegungen, wir betrachten also einen *anharmonischen Oszillator* (den speziellen harmonischen Oszillator jetzt ausschließend). Jetzt treten in der Bewegung nach der klassischen Mechanik neben der Grundfrequenz auch Oberfrequenzen auf, es kommen also $|\tau| = 1, 2, 3 \ldots$ vor (bei gewisser Symmetrie können $|\tau| = 2, 4 \ldots$ ausfallen). Im quantentheoretischen Spektrum erwarten wir also die Übergänge $n \to n - \tau$ für alle τ (oder die klassisch auftretenden τ). In der klassischen Beschreibung wird die Frequenz jetzt von der Energie abhängen; bei einem Potentialverlauf wie in Abb. 16 wird ν

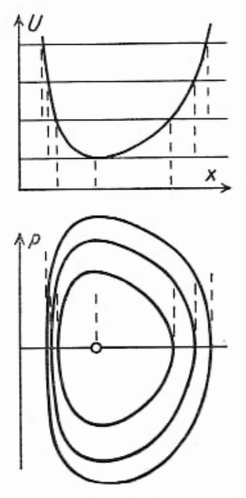


Abb. 16. Anharmonischer Oszillator

mit steigender Energie abnehmen (für einen tieferen — unten — und einen höheren — oben — Energiewert ist das Spektrum in Abb. 17 links gezeichnet). Damit auch in der Quantentheorie die Frequenzen mit steigender Energie abnehmen,

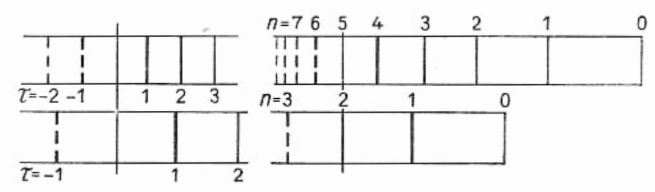
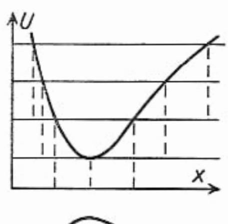


Abb. 17. Spektrum des anharmonischen Oszillators

wird man die Abstände der quantentheoretischen Energiestufen nach oben abnehmen lassen (das Spektrum für zwei Energiewerte gibt Abb. 17 rechts an).

In der Phasenebene liefert die klassische Mechanik das Bild der unteren Abb. 16. Die Phasenausdehnung nimmt rascher zu als die Energie; bei der Übertragung in die Quantentheorie muß also n rascher wachsen als E. Den Inhalt der von einer Kurve $E = \text{const}$ umrandeten Fläche der Phasenebene kann man als



$$\Phi = \oint p\, \mathrm{d}q$$

schreiben, wobei das Integral über eine Periode der Bewegung zu erstrecken ist. Das Korrespondenzprinzip ist erfüllt, wenn man in der Quantentheorie diejenigen Energien auswählt, für die in der klassischen Beschreibung

$$\Phi = \oint p\, \mathrm{d}q = (n + \alpha)\, h \tag{3}$$

ist.

Abb. 18. Anharmonischer Oszillator

Wenn in der klassischen Beschreibung die Frequenz mit zunehmender Energie wächst (Abb. 18 gibt einen solchen Fall), so müssen in der quan-

tentheoretischen Beschreibung nach dem Korrespondenzprinzip der Frequenzen die Energiestufen nach oben auseinanderrücken. In der Phasenebene nimmt die Phasenausdehnung jetzt langsamer zu als die Energie, nach dem Korrespondenzprinzip der Statistik muß also n langsamer wachsen als die Energie.

Das Prinzip, daß die quantentheoretische Beschreibung nur soweit von der klassischen Beschreibung abweichen soll, als nötig ist, die Bohrschen Postulate zu erfüllen, läßt auch Aussagen über die Intensitäten der Spektrallinien zu. Den besonderen Fall, daß eine Spektrallinie die Intensität Null hat, weil die entsprechende Oberfrequenz in der klassischen Beschreibung nicht vorkommt, haben wir schon gehabt. Aber auch allgemein wird man erwarten, daß die wirklichen Intensitäten mit den Intensitäten der korrespondenzmäßig zugeordneten Linien der klassischen Beschreibung möglichst gut übereinstimmen. Wenn die Anharmonizität des Oszillators gering ist, nimmt in der klassischen Beschreibung die Intensität mit zunehmendem $|\tau|$ rasch ab. Also wird auch im quantentheoretischen Spektrum die Intensität rasch abnehmen (in Abb. 17 angedeutet).

Wir betrachten einen *wichtigen Grenzfall des* zuletzt beschriebenen *anharmonischen Oszillators.* Ein Massenpunkt möge sich kräftefrei zwischen zwei Stellen, an denen er elastisch reflektiert wird, hin- und herbewegen (Kastenpotential). In der klassischen Beschreibung kommen wegen der Symmetrie nur $|\tau| = 1, 3, 5 \ldots$ vor. Die Energie ist kinetische Energie:

$$E = \frac{m}{2} v^2 = 2\, m a^2 \nu^2 \tag{4}$$

(a ist der Abstand der Umkehrpunkte). Die Abstände zweier aufeinanderfolgender Werte $E(n)$ der quantentheoretischen Beschreibung werden dann zu der klassischen Frequenz passen, wenn E proportional n^2 mit einem geeigneten Faktor gesetzt wird, indem dann die Differenzen $n^2 - (n-1)^2 = 2\,n - 1$ und $n^2 - (n+1)^2 = -(2\,n+1)$ werden, also E ungefähr

proportional dem Quadrate dieser Differenzen wird. Mit dem Faktor $h^2/8\,ma^2$ wird

$$(5)\qquad E(n) = \frac{h^2 n^2}{8\,ma^2}$$

$$\nu_{\text{em}} = \frac{E(n) - E(n-1)}{h} = \frac{h}{4\,ma^2}\left(n - \frac{1}{2}\right)$$

$$\nu_{\text{abs}} = \frac{E(n) - E(n+1)}{h} = -\frac{h}{4\,ma^2}\left(n + \frac{1}{2}\right),$$

also:

$$(6)\qquad E(n) = 2\,ma^2 \left(\frac{\nu_{\text{em}} + |\,\nu_{\text{abs}}\,|}{2}\right)^2$$

in weitgehender Übereinstimmung mit der klassischen Beziehung (4). Mit

$$(7)\qquad E(n) = \frac{h^2 (n + \alpha)^2}{8\,ma^2}$$

wird ebenfalls (6) erfüllt.

Wir rechnen die Energieformel (7) noch in einer etwas anderen Weise aus. In der klassischen Beschreibung treten gemäß (4) die Frequenzen

$$(8)\qquad \nu = \tau \sqrt{\frac{E}{2\,ma^2}}$$

auf. Mit diesen Frequenzen sollen die quantentheoretischen Frequenzen (1) möglichst übereinstimmen. Wenn $E(n)$ glatten Verlauf hat – für große n erwarten wir das –, kann man (1) genähert durch

$$(9)\qquad \nu = \tau \frac{\mathrm{d}E}{h\,\mathrm{d}n}$$

ersetzen. Die genäherte Übereinstimmung der quantentheoretischen mit den klassischen Frequenzen kann also durch Gleichsetzung von (8) und (9) erreicht werden:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}n} = \sqrt{\frac{h^2}{2\,ma^2}}\,\sqrt{E}\,.$$

Daraus folgt durch Integration

$$n + \alpha = \sqrt{\frac{8\,ma^2}{h^2}}\,\sqrt{E}$$

und damit die Formel (7).

Auch mit der Formel

$$E(n) = \frac{h^2 (n + \alpha)(n + \alpha + 1)}{8\, m a^2} \tag{10}$$

erhalten wir weitgehende Übereinstimmung der klassischen und quantentheoretischen Frequenzen; es tritt

$$E(n) = 2\, m a^2\, \nu_{em} \mid \nu_{abs} \mid \tag{11}$$

an die Stelle von (4). An Stelle des ν in der klassischen Beziehung steht in (6) das arithmetische, in (11) das geometrische Mittel aus Emissions- und Absorptionsfrequenz. Die Phasenausdehnung für die Zustände, deren Impuls zwischen den Grenzen p und $-p$ liegt, ist hier (Abb. 19):

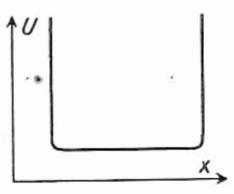
$$\Phi = 2\, a \mid p \mid .$$

Erfüllen wir das Korrespondenzprinzip der Statistik, indem wir

$$2\, a \mid p \mid = (n + \alpha)\, h \tag{12}$$

setzen, so erhalten wir für die Energie

$$E = \frac{p^2}{2\, m} = \frac{h^2 (n + \alpha)^2}{8\, m a^2} . \tag{7}$$



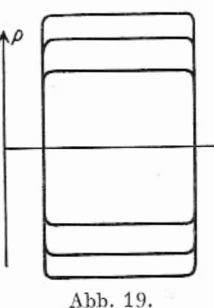


Abb. 19. Kastenpotential

Als Zusammenfassung der Oszillatoren betrachten wir Abb. 20. Die Unabhängigkeit der Frequenz von der Energie in der klassischen Behandlung des harmonischen Oszillators führt in der Quantentheorie zu äquidistanten Energiestufen (Mitte der Abb. 20); die Abnahme der Frequenzen mit zunehmender Energie bei einem Typus des anharmonischen Oszillators führt zu einem Zusammen-

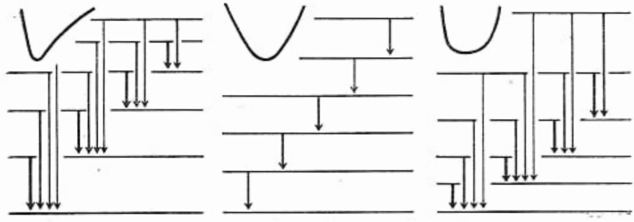


Abb. 20. Energiestufen von Oszillatoren

rücken der Energiestufen mit zunehmender Energie (Abb. 20 links); das Größerwerden der Frequenzen beim anderen Typus führt zu einem Auseinanderrücken der Energiestufen (Abb. 20 rechts).

Bei dem in Abb. 21 angedeuteten Verlauf der potentiellen Energie gibt es periodische Bewegungen, wenn die Energie unter Null liegt, und unperiodische (aus dem Unendlichen kommende und ins Unendliche gehende) Bewegungen, wenn sie über Null liegt. Im ersten Falle gehören zu jeder Energie eine Grundfrequenz ν und die Oberfrequenzen $\tau\nu$. Die Korrespondenz wird hergestellt, indem man in der Quantentheorie diskrete Energiestufen $E(n)$ geeignet auswählt; sie häufen sich gegen $E=0$. Im zweiten Fall sind in der Bewegung alle Frequenzen von $\nu=0$ ab enthalten, die Koordinate läßt sich nicht durch eine Fourier-Reihe, sondern durch ein Fourier-Integral darstellen. Die Korrespondenz kann nur so hergestellt werden, daß in der Quantentheorie alle Energiewerte über Null möglich sind. *Periodischen Bewegungen der klassischen Theorie entsprechen diskrete Energiestufen, unperiodischen Bewegungen entspricht ein Energiekontinuum.*

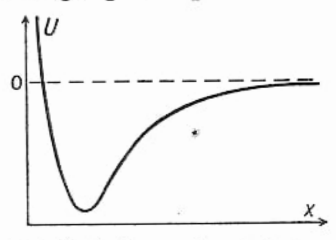


Abb. 21. System mit periodischen und unperiodischen Bewegungen

Als letztes Beispiel einer Bewegung mit einem Freiheitsgrad betrachten wir den *kräftefreien Rotator*, ein System, dessen Energie in der klassischen Mechanik gemäß

$$E=\frac{A}{2}\omega^2 \tag{13}$$

von Trägheitsmoment A und Winkelgeschwindigkeit ω abhängt. Die Korrespondenz der klassischen (Kreis-)Frequenz ω und der quantentheoretischen Frequenz

$$\omega=\frac{1}{\hbar}(E_a-E_e)$$

ist hergestellt, wenn

$$E(n) = \frac{\hbar^2 (n + \alpha)^2}{2A} \tag{14}$$

gesetzt wird. Es ist dann nämlich

$$\omega_{\mathrm{em}} = \frac{\hbar}{A}\left(n + \alpha - \frac{1}{2}\right)$$

$$|\omega_{\mathrm{abs}}| = \frac{\hbar}{A}\left(n + \alpha + \frac{1}{2}\right)$$

$$E(n) = \frac{A}{2}\left(\frac{\omega_{\mathrm{em}} + |\omega_{\mathrm{abs}}|}{2}\right)^2 .$$

Die Korrespondenz ist auch hergestellt, wenn

$$E(n) = \frac{\hbar^2 (n + \alpha)(n + \alpha + 1)}{2A} \tag{15}$$

gesetzt wird; es ist dann:

$$E(n) = \frac{A}{2}\, \omega_{\mathrm{em}}\, |\omega_{\mathrm{abs}}| .$$

Wir können die Korrespondenz zwischen klassischer und quantentheoretischer Beschreibung in sehr einfacher Weise ausdrücken, wenn wir den Drehimpuls des Rotators

$$P = A\omega \tag{16}$$

einführen. Nach (13) und (16) ist in der klassischen Beschreibung

$$E = \frac{1}{2A} P^2 \tag{17}$$

$$\omega = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}P} . \tag{18}$$

Demgegenüber können wir die quantentheoretische Frequenz in der Form

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \tag{19}$$

wiedergeben, wo ΔE zwischen Nachbarzuständen zu nehmen ist. Sobald E eine einigermaßen glatte Funktion von P ist,

besagen (18) und (19) weitgehend dasselbe, wenn man zwischen zwei Nachbarzuständen

$$\Delta P = \hbar \tag{20}$$

wählt, also

$$P = (n + \alpha)\, \hbar \tag{21}$$

setzt. Hält man an der Beziehung (17) auch in der Quantentheorie fest, so folgt

$$E(n) = \frac{\hbar^2 (n + \alpha)^2}{2A}. \tag{14}$$

Ändert man die klassische Beziehung (17) in die für große P nicht merklich abweichende Beziehung

$$E = \frac{1}{2A} P(P + 1), \tag{22}$$

so folgt

$$E(n) = \frac{\hbar^2 (n + \alpha)(n + \alpha + 1)}{2A}. \tag{15}$$

Will man dem Drehimpuls P auch in der Quantentheorie einen physikalischen Sinn lassen, so muß man den positiven Werten von P dieselben Beträge geben wie den negativen Werten von P, d. h. wegen (20) kann α in (21) nur 0 oder $^1/_2$ sein:

$$P = n\hbar \qquad P = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar; \tag{23}$$

so wird nach (14)

$$E = \frac{\hbar^2}{2A} n^2 \qquad E = \frac{\hbar^2}{2A}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{24}$$

Bei Zugrundelegung von (22) ergäbe sich die Schwierigkeit, daß bei Umkehrung des Drehsinnes ($P \to -P$) die Energie verändert würde. Darum verwerfen wir (22) für den Rotator mit fester Achse. Wir werden später (22) für den frei rotierenden starren Körper wiederfinden.

Die Phasenausdehnung zwischen den Drehimpulswerten 0 und P ist $2\pi P$ (Winkel und Drehimpuls sind kanonisch

konjugierte Variable). Das Korrespondenzprinzip der Statistik ist also mit

$$2\pi P = (n+\alpha)\,h$$
$$P = (n+\alpha)\,\hbar$$

erfüllt. Damit die Beträge der positiven und negativen Werte von P übereinstimmen, muß wieder $\alpha = 0$ oder $\alpha = 1/2$ gesetzt werden:

$$(23) \qquad P = n\hbar \qquad\qquad P = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar .$$

23. Erfüllung des Korrespondenzprinzips mittels des Phasenintegrals

Im Korrespondenzprinzip der Frequenzen und im Korrespondenzprinzip der Statistik haben wir Hilfsmittel, die Beschreibung eines mechanischen Systems aus der klassischen Theorie in die Quantentheorie zu übersetzen. Wir haben an einigen Beispielen gesehen, daß beide Prinzipien das gleiche Ergebnis liefern; wir wollen uns jetzt vom Zusammenhang der beiden Prinzipien überzeugen.

Nach dem Korrespondenzprinzip der Frequenzen soll die quantentheoretische Frequenz

$$\nu = \frac{1}{h}\left[E(n) - E(n-\tau)\right],$$

die man für glatten Verlauf von E (den man für große n erwartet) durch

$$\nu \approx \tau \frac{\mathrm{d}E}{h\,\mathrm{d}n}$$

annähern kann, der klassischen Frequenz $\tau\nu_{\mathrm{kl}}$ entsprechen. Man erreicht genäherte Übereinstimmung der Frequenzen, indem man

$$(1) \qquad \frac{\mathrm{d}E}{h\,\mathrm{d}n} = \nu_{\mathrm{kl}}(E)$$

setzt und $E(n)$ aus dieser Differentialgleichung ausrechnet. Man kann dies auch folgendermaßen ausdrücken. Man suche in der klassischen Beschreibung eine eindeutig mit E zu-

sammenhängende Variable Φ (die man statt E zur Beschreibung der einzelnen Bewegungen benutzen kann) derart, daß die Grundfrequenz in der Form

$$\nu_{\mathrm{kl}} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\Phi} \tag{2}$$

auftritt. Die Übertragung in die Quantentheorie geschieht dann so, daß man

$$\Phi = nh \qquad \text{oder} \qquad \Phi = (n + \alpha)\,h \tag{3}$$

setzt und den Zusammenhang von Φ und E beibehält. Bevorzugt man die Kreisfrequenz ω, so erfülle man

$$\frac{\mathrm{d}E}{\hbar\,\mathrm{d}n} = \omega_{\mathrm{kl}}(E)\,, \tag{4}$$

oder man suche in der klassischen Beschreibung eine Variable P derart, daß

$$\omega_{\mathrm{kl}} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}P} \tag{5}$$

wird und übertrage mittels

$$P = n\hbar \qquad \text{oder} \qquad P = (n + \alpha)\,\hbar \tag{6}$$

in die Quantentheorie. So haben wir im vorigen Abschnitt den Rotator behandelt.

Wenn man eine Variable Φ (oder P) findet, so daß $\nu_{\mathrm{kl}} = \mathrm{d}E/\mathrm{d}\Phi$ (oder $\omega_{\mathrm{kl}} = \mathrm{d}E/\mathrm{d}P$) ist, so erwartet man, daß auch in der Quantentheorie die Größe Φ (oder P) eine Bedeutung hat und daß sie diskrete Werte annimmt, die sich je um h (oder $\hbar$) unterscheiden.

Eine solche Variable Φ oder P läßt sich im Falle eines Freiheitsgrades stets finden, sobald die klassische Grundfrequenz ν_{kl} als Funktion von E bekannt ist, da sich ja aus

$$\frac{1}{\nu_{\mathrm{kl}}(E)} = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}E}$$

die Größe Φ als Funktion von E berechnen läßt. Da wir nach dem Korrespondenzprinzip der Statistik die Phasenebene so einteilen, daß die Gebiete

$$\Phi = \oint p\,\mathrm{d}x$$

jedesmal sich um h unterscheiden, liegt die Annahme nahe, daß diese Phasenausdehnung Φ (die ja eindeutig von E abhängt) die richtige Variable ist, um $\nu_{kl} = \mathrm{d}E/\mathrm{d}\Phi$ zu erhalten.

Wir beweisen das jetzt. Dabei wollen wir den Fall, daß die Koordinate, die den vorhandenen einen Freiheitsgrad beschreibt, eine Schwingung ausführt (um ein Minimum von U), unterscheiden von dem Fall, daß die Koordinate ein fortlaufender Winkel ist.

Im ersten Fall gehen wir in der klassischen Beschreibung aus vom Energiesatz

$$\frac{p^2}{2\,m} + U(x) = E, \tag{7}$$

wo

$$p = m\dot{x} = \pm\sqrt{2\,m\,(E - U)} \tag{8}$$

der zu x kanonisch konjugierte Impuls ist. Aus (8) berechnen wir

$$\mathrm{d}t = \frac{m}{p}\,\mathrm{d}x,$$

wo p als Funktion von x durch (8) gegeben ist. Beim einen Teil der Schwingungsbewegung, dem „Hingang", ist für p die positive Wurzel zu setzen, beim anderen Teil der Bewegung, dem „Hergang", die negative Wurzel. Die Schwingungsdauer $1/\nu$ erhält man durch Integration über einen Hin- und Hergang

$$\frac{1}{\nu} = \oint \frac{m\,\mathrm{d}x}{p} = 2\int_{x_1}^{x_2} \frac{m\,\mathrm{d}x}{p}\,. \tag{9}$$

Bei der ersten Form des Integrals sind beim Hin- und Hergang die entsprechenden Vorzeichen der Wurzel p zu nehmen; bei der zweiten Form sind x_1 und x_2 die Umkehrpunkte der Schwingung $[U(x_1) = U(x_2) = E]$ und bei $x_1 < x_2$ ist $p > 0$ zu wählen. Aus (8) berechnen wir auch das Phasenintegral

$$\Phi = \oint p\,\mathrm{d}x, \tag{10}$$

ebenfalls über einen Hin- und Hergang mit entsprechender Wahl des Vorzeichens von p erstreckt. Das Integral Φ hängt von E ab, indem der Integrand p nach (8) von E abhängt

und indem die Integrationsgrenzen x_1 und x_2 von E abhängen. Beim Differenzieren von Φ nach E ist auf alle diese Abhängigkeiten zu achten. Wegen der Abhängigkeit der Integrationsgrenzen erhalten wir aber beim Differenzieren Beiträge p, die an den Grenzen Null werden, so daß

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}E} = \oint \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}E}\,\mathrm{d}x \tag{11}$$

bleibt. Nach (8) ist

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}E} = \frac{m}{p};$$

nach (9) kann also die Frequenz durch

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}E}$$

$$\nu = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\Phi} \tag{12}$$

ausgedrückt werden. Wer mit Integralen in der komplexen Ebene umgehen kann, mag (10) als Integral in der komplexen x-Ebene ansehen. Die Umkehrpunkte x_1 und x_2 der Bewegung sind Verzweigungspunkte des Integranden; beim Umfahren von x_1 oder x_2 wird der Integrand mit -1 multipliziert. Man kann den Integranden eindeutig machen, indem man das Überschreiten der Verbindungsstrecke x_1, x_2 (ein Stück der reellen Achse) verbietet. Wegen der Vorzeichenvorschrift für p kann man die Integrationskurve so um die Verzweigungspunkte legen, daß die Verbindungsstrecke nicht überschritten wird, daß oberhalb dieser Strecke nach rechts und unterhalb nach links integriert wird (Abb. 22). Bei der Differentiation nach E braucht man dann die Integrationslinie nicht zu ändern und erhält direkt (11).

Im Falle des fortlaufenden Winkels schreiben wir

$$\frac{P^2}{2A} + U(\varphi) = E, \tag{13}$$

Abb. 22.
Komplexe Integration

wo

$$P = A\dot{\varphi} = \sqrt{2A(E-U)} \tag{14}$$

der zum Winkel φ kanonisch konjugierte Impuls ist (der

Drehimpuls im gewöhnlichen Sinne). Die Berechnung der Frequenz liefert

$$\frac{1}{\nu} = \int_0^{2\pi} \frac{A\,\mathrm{d}\varphi}{P}. \tag{15}$$

Durch Differentiation des Phasenintegrals

$$\Phi = \int_0^{2\pi} P\,\mathrm{d}\varphi \tag{16}$$

nach E erhalten wir

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}E} = \int_0^{2\pi} \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}E}\,\mathrm{d}\varphi, \tag{17}$$

gemäß (14) also

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}E} = \int_0^{2\pi} \frac{A\,\mathrm{d}\varphi}{P}$$

und

$$\nu = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\Phi}. \tag{18}$$

Fassen wir zusammen: *Man kann das Korrespondenzprinzip der Frequenzen erfüllen, indem man in der Quantentheorie nur die Zustände zuläßt, für die Φ in Schritten h zunimmt und den Zusammenhang der Energie mit dem Phasenintegral Φ aus der klassischen Theorie übernimmt.* Das ist natürlich keine anschauliche Beschreibung mehr; denn in einer solchen gälte (18) genau, in der Quantentheorie aber nur genähert, in dem Maße, in dem $\mathrm{d}E/\mathrm{d}\Phi$ mit $\Delta E/\Delta\Phi$ übereinstimmt.

24. Mehrere Freiheitsgrade

Bewegungen mit mehreren Freiheitsgraden sind im allgemeinen (d. h. wenn nicht besondere Vereinfachungen vorliegen) schon in der klassischen Theorie so schwierig zu behandeln, daß wir keine einfache Übertragung in die Quantentheorie für den allgemeinen Fall erwarten dürfen.

Als besonderen Fall betrachten wir die *Bewegung eines Massenpunktes in einem Zentralkraftfeld*, in dem die Kraft

nur vom Abstand vom Zentrum abhängt, $U = U(r)$. Die klassische Bewegung erfolgt in einer Ebene, und die Bahn ist eine Rosette. Der Hin- und Hergang zwischen Perizentrum und Apozentrum erfolgt mit einer Frequenz ν_1; da die Bewegung nicht eine harmonische Schwingung ist, treten auch die Oberfrequenzen $\tau_1 \nu_1$ ($\tau = \pm 1, \pm 2 \ldots$) auf. Über diesen periodischen Hin- und Hergang lagert sich eine gleichförmige Drehung von Perizentrum und Apozentrum mit einer Frequenz ν_2. In einem mitgedrehten Bezugssystem treten nur die Frequenzen $\tau_1 \nu_1$ auf, die Koordinaten ändern sich gemäß

$$\sum_{\tau_1} a_{\tau_1} \cos (2\pi \tau_1 \nu_1 t + \alpha_{\tau_1});$$

in einem ruhenden Bezugssystem treten dann die Frequenzen

$$\tau_1 \nu_1 \pm \nu_2$$

oder

$$\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2 \qquad \tau_2 = \pm 1$$

auf.

Wir wollen jetzt ein etwas allgemeineres mechanisches System annehmen, das in der klassischen Beschreibung die Frequenzen

$$\nu = \tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2 \tag{1}$$

mit beliebigen ganzzahligen Werten τ_1 und τ_2 hat. Wir wollen nicht untersuchen, wie allgemein dieser Fall ist, wir wollen uns vielmehr auf solche „*mehrfach periodischen*" *Bewegungen* beschränken.

Die quantentheoretische Beschreibung muß dann Frequenzen

$$\nu = \frac{1}{h}(E_a - E_e)$$

enthalten, die den klassischen Frequenzen (1) korrespondieren. Das läßt sich erreichen, wenn man zwei Quantenzahlen n_1 und n_2 einführt, von denen die Energie E abhängt, und indem man die quantentheoretische Frequenz

$$\nu = \frac{1}{h}[E(n_1, n_2) - E(n_1 - \tau_1, n_2 - \tau_2)], \tag{2}$$

die genähert gleich

$$\frac{1}{h}\left(\tau_1 \frac{\partial E}{\partial n_1} + \tau_2 \frac{\partial E}{\partial n_2}\right)$$

ist, der klassischen Frequenz (1) zuordnet. *In der quantentheoretischen Beschreibung mehrfach periodischer Systeme hängt die Energie von soviel Quantenzahlen ab, als Grundfrequenzen in der klassischen Bewegung vorkommen.*

Wenn es gelingt, in die klassische Beschreibung eines Systems von zwei Freiheitsgraden, solche Variable Φ_1 und Φ_2 einzuführen, daß die Grundfrequenzen sich als

$$\nu_1 = \frac{\partial E}{\partial \Phi_1} \qquad \nu_2 = \frac{\partial E}{\partial \Phi_2}$$

schreiben lassen, die allgemeine Frequenz also als

$$\nu = \tau_1 \frac{\partial E}{\partial \Phi_1} + \tau_2 \frac{\partial E}{\partial \Phi_2} \tag{3}$$

erscheint, so kann man das Korrespondenzprinzip dadurch erfüllen, daß man die *Abhängigkeit der Energie E von den Variabeln Φ_1 und Φ_2* in die Quantentheorie *übernimmt* und *die Variabeln Φ_1 und Φ_2 gleich ganzzahligen Vielfachen von h setzt* [oder $(n_1 + \alpha_1)\, h$ und $(n_2 + \alpha_2)\, h$].

Wie sich dieses Programm mit Hilfe der Phasenintegrale durchführen läßt, zeigen wir am Beispiel des Zentralkraftfeldes. Die klassische Beschreibung knüpft (mit ihren Polarkoordinaten r, φ) an den Energie- und den Drehimpulssatz an:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + U(r) &= E \\ m r^2 \dot{\varphi} &= P. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Durch Einsetzen des aus der zweiten Gleichung folgenden Ausdrucks für $\dot{\varphi}$ in die erste Gleichung läßt sich die radiale Bewegung für sich behandeln. Gemäß

$$\frac{m}{2}\dot{r}^2 + \left(U + \frac{P^2}{2\, m r^2}\right) = E$$

verläuft sie wie die eindimensionale Bewegung in einem Kraftfeld mit der potentiellen Energie $U + (P^2/2\, m r^2)$ (in Abb. 23

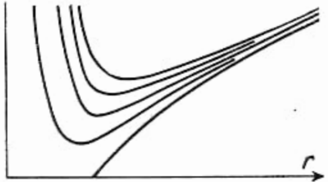


Abb. 23. Zum Zentralkraftfeld

für einige Werte von P gezeichnet). In vielen Fällen eines anziehenden Kraftfeldes $U(r)$ ist sie ein Hin- und Hergang zwischen einem Apozentrum und einem Perizentrum. Die Grundfrequenz ν_r dieser Bewegung läßt sich in der Form

$$\nu_r = \frac{\partial E}{\partial \Phi_r} \tag{5}$$

darstellen, wo Φ_r das über einen Hin- und Hergang erstreckte Phasenintegral

$$\Phi_r = \oint p_r \,\mathrm{d}r \tag{6}$$

und p_r der zu r konjugierte Impuls

$$p_r = m\dot{r} = \sqrt{2m(E-U) - \frac{P^2}{r^2}} \tag{7}$$

ist; bei der Differentiation (5) ist P konstant zu halten. Aus den Differentialgleichungen für die r-Bewegung und die φ-Bewegung

$$m\dot{r} = p_r(E, P)$$

$$m\dot{\varphi} = \frac{P}{r^2}$$

folgt die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r} = \frac{P}{r^2 p_r(E, P)} \tag{8}$$

der Bahn. Um nun auch das andere Phasenintegral

$$\Phi_\varphi = \int_0^{2\pi} P\,\mathrm{d}\varphi = 2\pi P \tag{9}$$

mit einer Frequenz verknüpfen zu können, rechnen wir $\partial E/\partial \Phi_\varphi$ aus. Durch die Gleichungen (6) und (7) ist Φ_r als Funktion von E und P ausgedrückt, und wir können daraus gemäß

$$\mathrm{d}\Phi_r = \frac{\partial \Phi_r}{\partial E}\,\mathrm{d}E + \frac{\partial \Phi_r}{\partial P}\,\mathrm{d}P$$

die Ableitungen von Φ_r bei festem P und bei festem E bilden; weiter können wir bei festgehaltenem Φ_r die Ableitung

$$\frac{\partial E}{\partial \Phi_\varphi} = \frac{1}{2\pi}\,\frac{\partial E}{\partial P} = -\frac{\dfrac{\partial \Phi_r}{\partial P}}{2\pi\dfrac{\partial \Phi_r}{\partial E}} = -\frac{\nu_r}{2\pi}\,\frac{\partial}{\partial P}\oint p_r\,\mathrm{d}r$$

bilden. Die Ausführung der Differentiation ergibt nach (7)

$$\frac{\partial E}{\partial \Phi_\varphi} = \frac{\nu_r}{2\pi} \oint \frac{P\,\mathrm{d}r}{r^2 p_r},$$

wobei wegen der Integrationsgrenzen eine ähnliche Überlegung anzustellen ist wie früher bei der Differentiation nach E. Nach (8) wird dann:

$$\frac{\partial E}{\partial \Phi_\varphi} = \frac{\nu_r}{2\pi} \oint \mathrm{d}\varphi.$$

Das Integral bedeutet dabei die Zunahme von φ während eines Hin- und Herganges von r; multipliziert mit ν_r ergibt dies die Zunahme von φ in der Zeiteinheit, also die Kreisfrequenz der φ-Bewegung. Wir erhalten somit

$$\frac{\partial E}{\partial \Phi_\varphi} = \nu_\varphi. \tag{10}$$

Wenn man die Energie als Funktion der Phasenintegrale Φ_r und Φ_φ schreibt, so werden die beiden Frequenzen ν_r und ν_φ gleich den partiellen Ableitungen der Energie nach den Phasenintegralen.

Wir erfüllen das Korrespondenzprinzip bei der periodischen Bewegung im Zentralkraftfeld, indem wir

$$\begin{cases} \Phi_r = \oint p_r\,\mathrm{d}r = n_r h \\ \Phi_\varphi = 2\pi P \quad = l h \end{cases} \tag{11}$$

setzen. Statt der zweiten Gleichung kann auch

$$P = l\hbar$$

benutzt werden. Wir müssen aber auch darauf gefaßt sein, daß es $\Phi_r = (n_r + \alpha)\,h$ und $P = (l + 1/2)\,\hbar$ heißt. *Der Drehimpuls eines Massenpunktes im kugelsymmetrischen Kraftfeld hat diskrete Beträge, die sich um Stufen $\hbar$ unterscheiden.*

Es kann vorkommen, daß ein mechanisches System weniger Grundfrequenzen hat als Freiheitsgrade. Von dieser Art war eigentlich schon die Bewegung eines Massenpunktes im Zentralkraftfeld. Da aber hier sofort zu sehen war, daß die Bewegung in einer Ebene erfolgt, konnten wir den dritten Freiheitsgrad von vornherein unbeachtet lassen. Bei der Be-

wegung einer elektrischen Punktladung in dem besonderen Coulombschen Kraftfelde mit der potentiellen Energie

$$U = -\frac{Z e^2}{r}, \tag{12}$$

also beim klassischen Modell eines Atoms mit nur einem Elektron, haben wir aber noch eine Grundfrequenz weniger. Obwohl die Bewegung in zwei Dimensionen erfolgt, gibt es nur eine Grundfrequenz.

Die Übertragung dieses Falles in die Quantentheorie nehmen wir nicht mittels der Phasenintegrale vor, sondern durch direkte Untersuchung des Zusammenhangs der einen Grundfrequenz mit der Energie. Wir haben das dritte Keplersche Gesetz

$$\omega^2 a^3 = \frac{Z e^2}{m} \tag{13}$$

und die eindeutige Beziehung zwischen großer Halbachse a und Energie

$$E = -\frac{Z e^2}{2a},$$

also

$$\omega^2 = \frac{8\,|E|^3}{m Z^2 e^4} \qquad \omega = \frac{\sqrt{8\,|E|^3}}{\sqrt{m}\, Z e^2}. \tag{14}$$

Die Energie bestimmt eindeutig die Grundfrequenz ω. Neben dieser kommen (wenn nicht gerade die Kreisbahn vorliegt) die harmonischen Oberfrequenzen $\tau\omega$ vor. In der quantentheoretischen Beschreibung treten also alle Übergänge $\tau = \pm 1, \pm 2 \ldots$ auf. Die Energie darf nur von einer Quantenzahl n abhängen, und $E(n)$ ist so zu wählen, daß für große n

$$\frac{dE}{\hbar\, dn} \approx \frac{\sqrt{8\,|E|^3}}{\sqrt{m}\, Z e^2}$$

wird. Das leistet

$$E = -\frac{m Z^2 e^4}{2 \hbar^2 n^2}, \tag{15}$$

aber auch eine Formel, in der n durch $n + \alpha$ ersetzt ist. Unter den nach dem Korrespondenzprinzip möglichen Energieformeln wählt die Erfahrung (Abschnitt 21) die Formel (15) aus.

Bei geringen Abweichungen des Zentralkraftfeldes vom Coulombschen Kraftfeld (12) muß die aus den „Quantenvorschriften" (11) folgende Energie $E(n_r, l)$ mit dem Ausdruck (15) genähert übereinstimmen. Mit verschwindender Abweichung muß eine bestimmte Kombination der Quantenzahlen n_r und l in die Zahl n übergehen. Da im Falle des Coulombfeldes $\nu_r = \nu_\varphi$ ist, also bei Verschwinden der Abweichung die Ableitungen $\partial E/\partial \Phi_r$ und $\partial E/\partial \Phi_\varphi$ einander gleich werden, muß $E(n_r, l)$ in

$$E = -\frac{m Z^2 e^4}{2 \hbar^2 (n_r + l)^2}$$

übergehen. Die klassische Kreisbahn entspricht $n_r = 0$, also $n = l$; die Ellipsenbahnen entsprechen $n_r > 0$, also $n > l$.

Dieser Sachverhalt legt es nahe, im allgemeinen (nichtcoulombschen) Fall des Zentralkraftfeldes statt der Quantenzahlen n_r und l die Quantenzahlen $n = n_r + l$ und l einzuführen. Wir können auch schon in der klassischen Beschreibung statt der Variabeln Φ_r und Φ_φ die Variabeln $\Phi_1 = \Phi_r + \Phi_\varphi$ und $\Phi_2 = \Phi_\varphi$ einführen. Rechnen wir die in

$$\mathrm{d}E = \frac{\partial E}{\partial \Phi_r} \mathrm{d}\Phi_r + \frac{\partial E}{\partial \Phi_\varphi} \mathrm{d}\Phi_\varphi$$

stehenden partiellen Ableitungen (bei festem Φ_φ und Φ_r) mittels

$$\mathrm{d}\Phi_r = \mathrm{d}\Phi_1 - \mathrm{d}\Phi_2$$
$$\mathrm{d}\Phi_\varphi = \mathrm{d}\Phi_2,$$

also

$$\mathrm{d}E = \frac{\partial E}{\partial \Phi_r} \mathrm{d}\Phi_1 + \left(\frac{\partial E}{\partial \Phi_\varphi} - \frac{\partial E}{\partial \Phi_r}\right) \mathrm{d}\Phi_2$$

um, so wird

$$(16) \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \Phi_1} &= \frac{\partial E}{\partial \Phi_r} = \nu_r \\ \frac{\partial E}{\partial \Phi_2} &= \frac{\partial E}{\partial \Phi_\varphi} - \frac{\partial E}{\partial \Phi_r} = \nu_\varphi - \nu_r . \end{aligned} \right.$$

Als partielle Ableitungen treten also jetzt die Frequenzen ν_r des Hin- und Herganges und $\nu_\varphi - \nu_r$ der Drehung des Perizentrums auf. Bei der Übertragung in die Quantentheorie

$$(17) \qquad \Phi_1 = n h \qquad \Phi_2 = l h$$

entspricht die Quantenzahl n der Radialbewegung, die Quantenzahl l der Perizentrumsdrehung. Dabei ist $n \geqq l$ (im korrespondenzmäßigen Sinne, das heißt wir müssen darauf gefaßt sein, etwa auch einmal $n \geqq l+1$ zählen zu müssen). Wegen der Gleichförmigkeit der Drehung des Perizentrums treten in der klassischen Bewegung nur die Frequenzen

$$\nu = \tau_1 \nu_1 \pm \nu_2$$

($\nu_1 = \nu_r$, $\nu_2 = \nu_\varphi - \nu_r$) auf; in der Quantentheorie kommen also nur die *Übergänge* vor, *bei denen die Quantenzahl l sich um ± 1 ändert.*

Im Falle des Coulombschen Kraftfeldes verschwindet die Perizentrumsdrehung, und die Energie hängt nur von n ab.

25. Atome mit einem äußeren Elektron

Die besondere Einfachheit des Wasserstoff-Atomspektrums beruhte darauf, daß das Atom nur ein einziges Elektron hatte. Es liegt nahe, die verhältnismäßige Einfachheit der Alkalispektren (Li, Na, K, Rb, Cs) mit der Annahme zu erklären, daß sie im wesentlichen mit der *Bewegung eines einzigen Elektrons* zusammenhängen. Das chemische Verhalten der Alkalien und das Verhalten der gelösten Alkalisalze bei der Elektrolyse deutet darauf hin, daß ein Alkaliatom leicht ein Elektron abgibt (zu einem einfach positiven Ion wird). Man kann darum ein Alkaliatom als ein Gebilde ansehen, bei dem ein verhältnismäßig locker gebundenes äußeres Elektron dem Atomrest, der aus dem Kern und den fester gebundenen inneren Elektronen gebildet ist, gegenübersteht. Da die Masse des Atomkerns sehr groß ist gegenüber der Elektronenmasse, können wir den Atomrest als ruhend ansehen. Wir sehen ihn auch als genähert kugelsymmetrisch an.

Zur Deutung der Alkalispektren idealisieren wir also das Alkaliatom durch einen „Atomrumpf" und ein „Leuchtelektron" und ersetzen den Atomrumpf durch ein statisches kugelsymmetrisches Kraftfeld. Wir wenden dann unsere Überlegungen über das Zentralkraftfeld (Abschnitt 24) auf

das Alkaliatom an. Die klassische Bewegung hat die Frequenzen

$$\omega = \tau\omega_1 \pm \omega_2 .$$

Wir führen darum in der quantentheoretischen Beschreibung zwei Quantenzahlen n und l ein, so daß die quantentheoretischen Frequenzen

$$\omega = \frac{1}{\hbar}\,[E(n, l) - E(n - \tau, l \mp 1)]$$

werden. Die Quantenzahl n kann sich beliebig, die Quantenzahl l nur um ± 1 ändern. Es ist $n \geqq l$, und $l\hbar$ ist der *Drehimpuls.*

Hat die potentielle Energie $U(r)$ die besondere Form des Coulombfeldes:

$$U = -\frac{Ze^2}{r},$$

so ist die Frequenz der Perizentrumsdrehung Null. Die Energie hängt dann nicht von l ab; n ist die Quantenzahl, die wir schon früher beim Wasserstoffatom eingeführt haben und es ist:

$$E(n) = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 n^2}.$$

Im Alkaliatom haben wir für das Leuchtelektron kein Coulombfeld; aber die äußeren Teile des Kraftfeldes weichen von einem solchen (mit $Z = 1$) wenig ab. Bei größeren Werten des Drehimpulses verläuft die klassische Bahn nur in diesen äußeren Teilen; in der Quantentheorie erwarten wir darum für größere Werte von l noch genähert

$$E \approx -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}. \tag{1}$$

Die Quantenzahl n hängt noch genähert eindeutig mit der Energie und der großen Achse der Bahn zusammen; zu gleichem n gehören (im korrespondenzmäßigen Sinne) Bahnen verschiedener Exzentrizität und verschiedenen Drehimpulses $l\hbar$. Wir nennen n die Hauptquantenzahl und l die Nebenquantenzahl. Für kleinere l erwarten wir stärkere Abweichungen von (1). Wegen des stärkeren Kraftfeldes im

Innern, das qualitativ etwa durch $Z > 1$ dargestellt werden kann, erwarten wir für gegebenes n und l tiefere Werte der Energie, als (1) angibt.

Die Erfahrung zeigt bei den f-Termen und auch noch bei den d-Termen geringe Abweichungen vom Werte (1); allgemein ist

$$E = -\frac{m e^4}{2 \hbar^2 (n + \alpha)^2},$$

wo α von l und wenig von n abhängt. Da Übergänge zwischen den s- und p-Termen, den p- und d-Termen, den d- und f-Termen vorkommen, findet das empirische Termschema (Abschnitt 17)

...	...	...	...
$5\,s$	$5\,p$	$5\,d$	$5\,f$
$4\,s$	$4\,p$	$4\,d$	$4\,f$
$3\,s$	$3\,p$	$3\,d$	
$2\,s$	$2\,p$		
$1\,s$			

folgende Deutung: *Die empirischen Termserien* s, p, d, f der *Alkalien entsprechen den Quantenzahlen* $l = 0, 1, 2, 3$ *eines Leuchtelektrons im Zentralkraftfeld des Atomrumpfes.*

Setzen wir die im empirischen Termschema angegebene Nummer gleich der Quantenzahl n, so wird $n \geqq l + 1$ in korrespondenzmäßiger Übereinstimmung mit dem theoretischen Ergebnis (wenn wir $l = 1, 2, 3, 4$ für die s-, p-, d-, f-Serien setzten, wäre $n \geqq l$). Wir werden aber gleich sehen, daß an dieser Zählung noch einiges zu ändern ist. Davon, daß die p-, d-, f-Terme der Alkalispektren doppelt sind, sehen wir zunächst ab.

Die einfach ionisierten Atome der Erdalkalien (Be^+, Mg^+, Ca^+, Sr^+, Ba^+) sind wahrscheinlich sehr ähnlich gebaut wie die neutralen Atome der im System der Elemente voraufgehenden Alkalien (Li, Na, K, Rb, Cs). Auch sie können wir idealisieren, indem wir ein Leuchtelektron im Kraftfeld des Atomrumpfes laufen denken. Wir erwarten für das Spektrum qualitativ das gleiche nach n und l geordnete Schema der Terme wie beim Alkalispektrum. Quantitativ ist die wich-

tigste Abweichung die, daß in den äußeren Bezirken genähert ein Coulombfeld mit der potentiellen Energie $-2\,e^2/r$ herrscht, daß also für größere l die Terme durch

$$E \approx -\frac{4\,m e^4}{2\,\hbar^2 n^2}$$

angenähert werden. Im Leuchten der Erdalkalien sind unter Bedingungen, die Ionisierung der Atome erwarten lassen, in

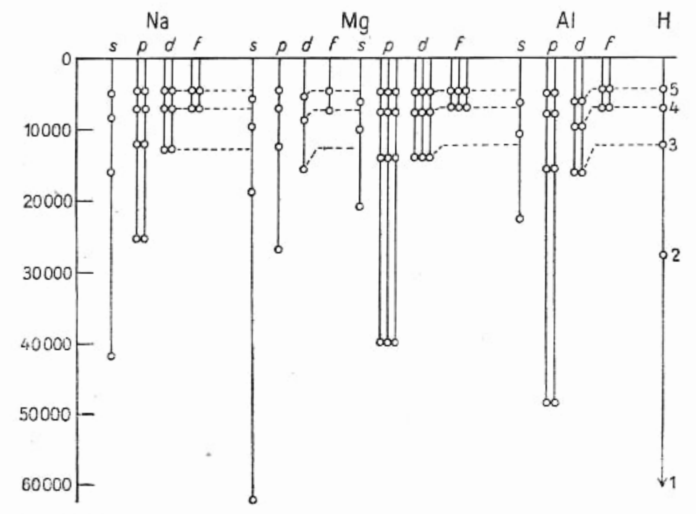


Abb. 24. Terme der Spektren von Na, Mg, Al, H (aus Hund, Linienspektren, Abb. 4)

der Tat die Linien gefunden worden, die dem theoretischen Termschema entsprechen.

Das den Alkalispektren zugrunde liegende Schema findet sich auch in manchen anderen Spektren wieder. Abb. 24 gibt die Termschemata von H, Na, Mg, Al wieder. Das Mg-Spektrum, dem die Spektren der anderen Erdalkalien sowie von Zn, Cd, Hg ähnlich sind, zeigt das Schema der Termserien mit $l = 0, 1, 2 \ldots$ in doppelter Ausfertigung; die Terme des einen sind durchweg einfach, im anderen sind die s-Terme einfach, die übrigen Terme dreifach. Die Linien, die zu Termen des gleichen Systems gehören, sind (soweit $\Delta l = \pm 1$ ist)

kräftiger als die Linien, die zu Termen verschiedener Systeme gehören. Das Al-Spektrum, dem die Spektren von B, Ga, In, Tl ähnlich sind, zeigt das Schema der Termserien mit $l = 0, 1, 2 \ldots$ wieder in einfacher Ausfertigung. Gegenüber dem Alkalispektrum fehlt ein tiefer *s*-Term; jetzt ist ein *p*-Term der Grundterm, und die beiden Nebenserien treten in Absorption auf. Die *s*-Terme sind einfach, die übrigen Terme doppelt. Dieser Aufbau der Spektren zeigt, daß auch bei diesen Atomen unser Modell des Leuchtelektrons im kugelsymmetrischen Kraftfeld des Rumpfes noch brauchbar ist.

26. Rydbergformel

Für die Terme einer Serie haben wir nach Rydberg die Formel

$$E = -\frac{RchZ^2}{(n+\alpha)^2},$$

wo in erster Näherung α nicht von n, wohl aber von l abhängt. Wir versuchen, diese Formel zu verstehen auch in Fällen, bei denen die Bahn in den Rumpf eindringt, also α nicht klein ist. Das Verständnis liefert eine auf Bohr zurückgehende Betrachtung, die, da sie wenig voraussetzt, eine recht allgemeine Gültigkeit der Rydbergformel gewährleistet.

Im äußeren Teil der Bahn läuft das Leuchtelektron in einem Kraftfeld, das durch ein Coulombsches Feld

$$U = -\frac{Ze^2}{r} \tag{1}$$

angenähert werden kann; im inneren Teil der Bahn dringt das Leuchtelektron in einen irgendwie geformten Rumpf ein (wir brauchen weiter keine Voraussetzung zu machen, als daß er sich nur über einen Teil der Bahn erstreckt). Da das Elektron auf dem äußeren Teil der Bahn langsamer läuft, wird es, wenn die Bahn noch genügend aus dem Rumpf herausschaut, den Hauptteil der Zeit außerhalb des Rumpfes sein. Seine Umlaufsfrequenz wird in erster Näherung so von der Bahnenergie abhängen, wie im Coulombfeld (1). Daraus folgt

nach dem Korrespondenzprinzip zwischen Quantenzahl n und Energie E die Beziehung

$$E = -\frac{RchZ^2}{(n+\alpha)^2} \tag{2}$$

mit konstantem α. *Die Rydbergformel mit konstantem α entspricht der Vernachlässigung der Zeit, die sich das Leuchtelektron im Atomrumpf aufhält.* Bei sehr kleinem $|E|$ ist diese Vernachlässigung unwesentlich.

Der innere Teil der Bahn, den wir jetzt mit berücksichtigen wollen, wird von n wenig abhängen (wohl aber von l). Setzen wir in zweiter Näherung die Zeit, die das Elektron sich im Rumpf aufhält, und die Zeit, die am Umlauf auf der äußeren Ellipse fehlt (da von dieser Ellipse ein Stück fehlt), als von n unabhängig an, so wird:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{\nu^*} - \beta, \tag{3}$$

wo ν die wirkliche Frequenz, ν^* die Frequenz auf der vervollständigten Ellipse und β eine Konstante ist. Die Beziehung zwischen ν^* und der Energie ist die des Coulombfeldes:

$$\nu^* \approx \frac{1}{h}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}n^*} \qquad E = -\frac{RchZ^2}{n^{*2}};$$

für die wirkliche Frequenz gilt nach dem Korrespondenzprinzip:

$$\nu \approx \frac{1}{h}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}n}.$$

Für (3) können wir also schreiben:

$$\frac{h\,\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E} = \frac{h\,\mathrm{d}n^*}{\mathrm{d}E} - \beta;$$

wir erhalten durch Integration

$$n = n^* - \alpha - \beta\,\frac{E}{h}$$

und die implizite Termformel

$$E = -\frac{RchZ^2}{(n+\alpha+\beta E/h)^2}, \tag{4}$$

die auf Grund der empirischen Serien schon von Ritz ange-

geben war. *Die Ritzformel* (4) *entspricht der Näherung, in der die Unterschiede der Aufenthaltszeiten des Leuchtelektrons im Atomrumpf, wie sie zwischen Bewegungen mit gleichem l und verschiedenem n auftreten, vernachlässigt werden.*

27. Vergleich der Alkalispektren

Die Spektren der Alkalien zeigen qualitativ den gleichen Aufbau, und wir konnten ihn (von der Dublettstruktur der

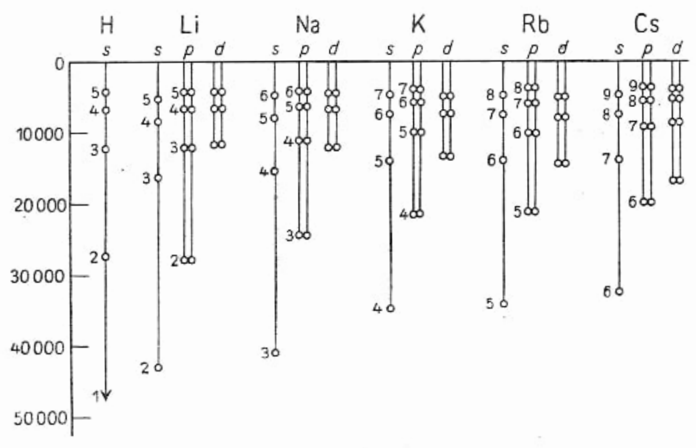


Abb. 25. Terme der Alkalispektren (aus Hund, Linienspektren, Abb. 6)

Terme abgesehen) mit einem Modell verstehen, bei dem sich ein *Leuchtelektron im kugelsymmetrischen Kraftfeld des Atomrumpfes* bewegt. Wir wollen jetzt die Alkalispektren miteinander vergleichen und auf ihre Unterschiede achten. Abb. 25 gibt die Termschemata der Alkalien Li, Na, K, Rb, Cs und das Schema von H zum Vergleich an. Statt die Terme durch ihre Energie E oder den Termwert E/hc zu bezeichnen, können wir auch eine „effektive Quantenzahl" n^* angeben, die durch

$$E = -\frac{Rhc}{n^{*2}}$$

definiert ist. Bei Wasserstoff ist dann $n^* = n$.

Wir machen folgende Feststellungen. Für die (in der Abbildung nicht gezeichneten) f-Terme weicht n^* nicht wesentlich von n (4, 5 ...) ab; sie sind wasserstoffähnlich entsprechend dem Umstand, daß die f-Bahnen ziemlich weit außerhalb des Atomrumpfes verlaufen. Bei den d-Termen ist für Li und Na in der Abbildung kaum eine Abweichung der n^*-Werte von $n = 3, 4 \ldots$ zu bemerken; bei K, Rb, Cs wird dann n^* kleiner, so daß bei Cs schon eine beträchtliche Abweichung von den ganzen Zahlen 3, 4 ... vorliegt. Wir verstehen diese Senkung der Energie zwanglos mit der Anschauung, daß auch die d-Bahnen einigermaßen außerhalb des Atomrumpfes verlaufen, aber doch schon einer etwas stärkeren Anziehung unterliegen als im Coulombfeld $U = -e^2/r$. Besonders bei den schwereren Alkalien ist die Abweichung stärker, was wir uns so vorstellen können, daß der Atomrumpf dort größer ist. *Bei den „äußeren Bahnen" f, d verstehen wir also die Termwerte, indem die n^* noch nahe bei den Werten* 4, 5 ... *bzw.* 3, 4, 5 ... *liegen.*

Bei den p- und s-Termen zeigt sich etwas anderes. Die p-Terme weichen bei Li wenig von den Wasserstofftermen ab ($n^* = 1{,}96$; 2,9 ...). Wir können die p-Bahnen noch als äußere Bahnen ansehen und die geringe Senkung (gegen $n = 2, 3 \ldots$) als Einfluß der Rumpfnähe buchen. Beim Na liegt aber der tiefste p-Term höher als bei Li ($n^* = 2{,}12$), bei K noch höher ($n^* = 2{,}23$), bei Rb wieder höher ($n^* = 2{,}28$) und bei Cs noch höher ($n^* = 2{,}33$). Die Abweichung nach oben (gegen $n = 2$) ist nicht zu verstehen, da ja das Leuchtelektron etwas stärker angezogen wird als im H-Atom. Weiter muß (vgl. die d-Terme) in der Reihe Li, Na, K, Rb, Cs die Differenz $n - n^*$ zunehmen, während empirisch $n - n^*$ abnimmt. Wir können die empirischen n^*-Werte nur dann verstehen, wenn wir beim tiefsten p-Term des Na $n = 3$, bei K $n = 4$, bei Rb $n = 5$, bei Cs $n = 6$ schreiben. Die p-Bahnen dringen dann, außer bei Li, in den Atomrumpf ein, und die Bahnen mit den niedrigst möglichen Quantenzahlen n (2, 3 ...) treten aus irgendeinem Grunde nicht im Spektrum auf. Bei den s-Bahnen bemerken wir entsprechendes: Der Grundterm liegt bei Li schon erheblich höher als bei H ($n^* = 1{,}59$), wir

müssen ihm mindestens $n = 2$ geben; bei Na liegt der Grundterm höher als bei Li ($n^* = 1{,}63$), bei K noch höher ($n^* = 1{,}77$), bei Rb noch höher ($n^* = 1{,}80$) und bei Cs noch höher ($n^* = 1{,}87$). Wir können dieses Ansteigen der Energien nur so verstehen, daß wir in der s-Serie jeweils n um 1 höher beginnen lassen, also für den Grundterm bei H $n = 1$, bei Li $n = 2$, bei Na $n = 3$, bei K $n = 4$, bei Rb $n = 5$ und bei Cs $n = 6$ setzen. *Dem Grundterm und dem tiefsten p-Term müssen wir* $n = 2, 3, 4, 5, 6$ *bei* Li, Na, K, Rb, Cs *zuschreiben.*

Die kleineren korrespondenzmäßig zu erwartenden n-Werte sind also nicht am Spektrum beteiligt. Dabei ist das empirische Spektrum sicher vollständig bekannt. Den Grundterm kann man ja mit Sicherheit daran erkennen, daß er der Grenzterm der in Absorption auftretenden Hauptserie ist. Zur Erklärung des Fehlens der Terme mit niedrigsten n reicht das Modell des Leuchtelektrons und das Korrespondenzprinzip nicht aus; *es ist ein neues Prinzip erforderlich.*

28. Schalenabschluß

Der Vergleich der Spektren der drei leichtesten Atome H, He, Li lehrt uns folgendes. Das empirische Spektrum von He^+ ist wie das H-Spektrum gebaut, nur sind alle Termwerte viermal so groß. Die Theorie erklärt das mit dem Wert $Z = 2$ für die Kernladung. Das neutrale He hat ein Spektrum, das dem des Mg ähnlich ist; die Termserien s, p, d . . . sind doppelt vorhanden, die Kombination ist noch schwächer als im Mg-Spektrum. Der Grundterm des He-Spektrums liegt mit $n^* = 0{,}8$ tiefer als der des H-Spektrums, der stärkeren Anziehung entsprechend. Das Spektrum von Li^{++} ist wieder wie das H-Spektrum gebaut; es ist aber $Z = 3$. Das Li^+-Spektrum ist empirisch schwer zu erhalten, es hat Ähnlichkeit mit dem des He. Das Spektrum des neutralen Li hat aber als tiefsten Term nicht 1 s, sondern 2 s. Wir können uns gedanklich diese Atome so entstehen denken, daß wir bei einem neutralen Atom (etwa He) zunächst die Kernladung um 1 (in Einheiten e) erhöhen (He^+ herstellen) und im zweiten Schritt ein neues Elektron zufügen (Aufbauprinzip). Beim ersten Schritt

rutschen die Elektronenbahnen näher an den Kern, der Aufbau des Spektrums bleibt qualitativ erhalten. Bei diesem Vorgehen wird das beim Übergang von He^+ zu He zugefügte zweite Elektron im Grundzustand auf einer 1 *s*-Bahn gebunden. Beim Übergang von Li^+ zu Li wird aber das dritte Elektron nicht auf einer 1 *s*-Bahn, sondern auf einer 2 *s*-Bahn gebunden. *Die 1 s-Bahn kann höchstens zwei Elektronen aufnehmen*; sie ist bei He oder Li^+ abgeschlossen. *Die besondere Stabilität des* He-*Atoms* oder Li^+-*Ions bringen wir mit diesem Schalenabschluß in Verbindung*. Daß das Li-Atom verhältnismäßig leicht ein Elektron abgibt, liegt dann daran, daß das dritte Elektron lockerer gebunden ist als die beiden anderen.

Wir vergleichen jetzt die Spektren der Atome Li, Be, B; sie sind den Spektren von Na, Mg, Al (Abb. 24) sehr ähnlich. Bei Li wurde das dritte Elektron im Grundzustand in einer 2 *s*-Bahn gebunden. Das gilt auch für das Be^+-Ion. Der Grundterm des neutralen Be-Atoms liegt etwas tiefer als der des Li; wir verstehen das als Folge der etwas stärkeren Anziehung durch den Kern auf das auch in einer 2 *s*-Bahn gebundene vierte Elektron. Im Grundzustand des Be-Atoms nehmen wir also zwei Elektronen auf 1 *s*-Bahnen und zwei Elektronen auf 2 *s*-Bahnen an. Das Be-Atom gibt auch verhältnismäßig leicht zwei Elektronen ab. Im B-Spektrum ist der tiefste Term kein *s*-, sondern ein *p*-Term; wir müssen ihn mit 2 *p* bezeichnen. In Absorption treten die beiden Nebenserien des Spektrums $2\,p - nd$ und $2\,p - ns$ auf. Der tiefste *s*-Term liegt so, daß er als 3*s* angesprochen werden muß. Auch die 2*s*-Bahn kann demnach nur zwei Elektronen aufnehmen. Bei den drei Atomen Na, Mg, Al finden wir ähnliche Verhältnisse. Die tiefsten Terme von Na und Mg sind 3 *s*-Terme; der tiefste Term von Al ist ein 3 *p*-Term, während die *s*-Serie mit 4 *s* beginnt. *Die 2 s-, 3 s- . . . Bahnen können nur je zwei Elektronen aufnehmen.* Der Abschluß der 2 *s*-, 3 *s*-Schalen bedeutet aber nicht eine so ausgezeichnete Stabilität wie der Abschluß der 1 *s*-Schale bei He. Das liegt daran, daß die Energie der 2 *p*- und 3 *p*-Bahnen nicht viel höher liegt, als die der 2 *s*- und 3 *s*-Bahnen, während 2 *s* erheblich über 1 *s* liegt. Für die

Spektren ist der Abschluß der 2 *s*- und 3 *s*-Schalen ein wichtiger Umstand, für die Neigung zur Ionenbildung aber ohne wesentliche Bedeutung; B und Al sind ja dreiwertig.

In der Reihe der Spektren von Li, Be, B, C, N, O, F, Ne fällt die Energie des Grundzustandes im großen und ganzen ab, die Ablösearbeit des am lockersten gebundenen Elektrons steigt (von leichter Schwankung abgesehen) langsam an. Die Spektren von C an zeigen nicht mehr den einfachen Bau; wir haben aber keinen Grund daran zu zweifeln, daß, soweit überhaupt das Modell von Rumpf und Leuchtelektron anwendbar ist, das letzte Elektron in einer 2 *p*-Bahn gebunden wird. Die Atome B, C, N, O, F, Ne haben also im Grundzustand eins, zwei, drei, vier, fünf, sechs 2 *p*-Elektronen. Beim Na-Atom, das auf Ne folgt, haben wir jedoch 3 *s* als energetisch tiefste Bahn des Leuchtelektrons. Na gibt auch leicht ein Elektron ab; Ne ist ein stabiles Edelgasatom und Na^+ ein stabiles „edelgasähnliches Ion". *Die* 2 *p-Bahn ist nach Aufnahme von* 6 *Elektronen abgeschlossen.* Der Abschluß der „zweiquantigen Schale" 2 *s*, 2 *p* beim Ne bedingt die besondere Stabilität dieses Atoms. Wenn wir für eine gröbere Betrachtung den verhältnismäßig geringen energetischen Unterschied zwischen 2 *s* und 2 *p* vernachlässigen, also nur von einquantigen, zweiquantigen, dreiquantigen Bahnen sprechen, so ist *die einquantige Schale mit* 2, *die zweiquantige Schale mit* 8 *Elektronen abgeschlossen. Solch ein Schalenabschluß bedingt besondere Stabilität.* Die ersten der sieben Atome Li bis F geben leicht Elektronen ab und bilden positive Ionen, die letzten nehmen gern Elektronen auf und bilden negative Ionen.

Die Spektren von Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, A sind den eben betrachteten ähnlich; das letzte Elektron wird bei Na und Mg in einer 3 *s*-Bahn, bei Al bis A in einer 3 *p*-Bahn gebunden; das folgende Atom K hat den 4 *s*-Term als Grundterm. *Auch die* 3 *p-Schale ist nach Aufnahme von* 6 *Elektronen abgeschlossen.* Der Abschluß der 3 *p*-Schale führt zu einem Edelgas, also zu besonderer Stabilität, obwohl von den dreiquantigen Bahnen noch die 3 *d*-Bahnen fehlen. Aber die 3 *d*-Bahnen liegen erheblich höher als die 3 *s*- und 3 *p*-Bahnen,

sogar höher als die 4 s-Bahnen, wie das Termschema des K-Atoms (Abb. 25) zeigt. Die Rolle, die die 3 d-Bahnen im System der Elemente spielen, werden wir gleich kennenlernen.

29. Chemisches Verhalten

Die Eigenschaften der Atome zerfallen in deutlicher Weise in zwei Gruppen, die wir *„monotone" und „periodische" Eigenschaften* nennen wollen. Ordnet man die chemischen Elemente in der Reihenfolge des Atomgewichtes und führt die paar Umstellungen aus, die nötig sind, um nach einer bestimmten Zahl von Schritten chemisch ähnliche Elemente zu erhalten (A $\leftrightarrow$ K, Co $\leftrightarrow$ Ni, Te $\leftrightarrow$ J), so hat man die Atome nach der Atomnummer Z geordnet. Sie ist (im Rutherfordschen Modell) zugleich die Zahl der positiven Elementarladungen im Atomkern und beim neutralen Atom die Zahl der Elektronen. Das eigentlich Kennzeichnende eines chemischen Elements ist also die Kernladungszahl Z. Isotope haben gleiche Kernladung (und verschiedene Kernmasse).

Das Atomgewicht ist eine monotone Funktion der Atomnummer (von den wenigen Umstellungen abgesehen), also eine monotone Eigenschaft des Atoms. Das Streuvermögen für Röntgenstrahlen (Abschnitt 18) ist auch eine monotone Eigenschaft, ebenso das Röntgenspektrum (auf das wir hier nicht näher eingehen). Das chemische Verhalten ist eine periodische Eigenschaft – im „periodischen System der Elemente" ausgedrückt. Den Begriff des Periodischen fassen wir etwas locker, die „Perioden" sind ja verschieden lang. Auch das optische Spektrum ist eine periodische Eigenschaft, ebenso das „Atomvolumen" (der im festen Zustand auf ein Atom errechnete Volumenanteil).

Das chemische Verhalten der Atome drücken wir in der Sprache des Begriffssystems der *„Valenzlehre"* aus. Beim Versuch der Chemiker, den Valenzbegriff scharf zu fassen, ergaben sich zwei Begriffssysteme, das der anorganischen und das der organischen Chemie. In axiomatischer Form dargestellt entsprechen sie Idealfällen, die mehr oder weniger rein in der Wirklichkeit auftreten. Es ist aber zweckmäßig,

diese Idealfälle dem Sprachgebrauch zugrunde zu legen. Als stark verdichteten Ausdruck einer sehr großen chemischen Erfahrung haben wir so ein Axiomsystem der anorganischen und ein Axiomsystem der organischen Chemie.

In der *Valenzlehre der anorganischen Chemie* kommt jeder Atomart eine ganze Zahl (positiv, Null oder negativ) als Valenzzahl zu: die Edelgase haben 0, die Alkalien +1, Be, Mg, Ca . . . haben +2, B und Al haben +3, die Halogene haben −1, O, S haben −2, N hat −3 als Valenzzahl. Beim Zusammentreten von Atomen zu Molekeln, also der Bildung von chemischen Verbindungen, wird die Summe Null der Valenzzahlen angestrebt; die Valenzzahlen verhalten sich wie elektrische Ladungen, die sich gegenseitig neutralisieren. Eine Deutung dieses Valenzbegriffes ist die Vorstellung, daß die Molekeln oder Kristallgitter nicht aus neutralen Atomen bestehen, sondern aus Ionen, deren Ladung der Valenzzahl entspricht. Wenn man diese Vorstellung nicht allzu wörtlich nimmt, sondern als eine manchmal grobe Annäherung, trifft sie weitgehend die Wirklichkeit. Wir verfolgen die Bildung von Verbindungen aus Elementen am Beispiel des Steinsalzes genauer. Der chemische Vorgang ist die Bildung von festem Steinsalz – wir schreiben [NaCl] – aus festem Natrium [Na] und gasförmigem Chlor (Cl_2).

$$[\mathrm{Na}] + \frac{1}{2}(\mathrm{Cl_2}) = [\mathrm{NaCl}].$$

Die Festigkeit des Steinsalzkristalls verstehen wir als Folge der elektrischen Anziehung von Na^+- und Cl^--Ionen; wir haben also auch den gedachten Vorgang

$$\mathrm{Na^+} + \mathrm{Cl^-} = [\mathrm{NaCl}]$$

zu studieren. Stellen wir schließlich den Zusammenhang zwischen den Ionen und den Elementen im natürlichen Zustand [Na] und (Cl_2) über die einzelnen Atome her, so haben wir folgenden Kreisprozeß:

$$\begin{array}{ccc} [\mathrm{Na}] + \frac{1}{2}(\mathrm{Cl_2}) & \longleftarrow & [\mathrm{NaCl}] \\ \downarrow & & \downarrow \\ \mathrm{Na} + \mathrm{Cl} & \longrightarrow & \mathrm{Na^+} + \mathrm{Cl^-}. \end{array}$$

Der Pfeil zeigt stets zum System höherer Energie. Die chemische Erfahrung, die man als Affinität zwischen Natrium und Chlor bezeichnet, ist in der obersten Zeile ausgedrückt, [NaCl] ist energetisch tiefer liegend als [Na] + 1/2 (Cl_2). Bei dem Weg über die untere Zeile muß [Na] sublimiert und 1/2 (Cl_2) dissoziiert werden; der Energieaufwand ist verglichen mit den anderen vorkommenden Energien nicht groß. Weiter muß Na ionisiert werden; die Energie wird zum Teil kompensiert bei der Bildung von Cl^- aus Cl. Das Zusammentreten der Ionen zum Kristallgitter bedeutet nun eine starke Energiesenkung infolge der Coulombschen Anziehung der Ionen. *Durch die Coulombsche Anziehung wird mehr Energie gewonnen als zur Ionisierung gebraucht wird.* Das ist in kurzen Worten die Deutung der idealen anorganischen Verbindungen. Dieser Energiegewinn ist nur dann größer als der Aufwand, wenn die Ionisierungsarbeiten (bei positiver Valenzzahl) nicht zu groß bzw. noch eine „Elektronenaffinität" (bei negativer Valenzzahl) da ist. *Die Valenzzahl* wird damit *gleich der Zahl der leicht ablösbaren oder leicht anzufügenden Elektronen.* Mit den beiden Axiomen: Existenz der Valenzzahl 0, ± 1, ± 2 . . . und Neutralisierung ist das Axiomsystem der anorganischen Chemie noch nicht vollständig, indem diese beiden Axiome noch viel mehr Möglichkeiten von Verbindungen zulassen, als in der Natur vorkommen. Man muß sie noch ergänzen durch die Angabe der „Koordinationszahl", die angibt, wieviel Nachbarn sich vorzugsweise um ein bestimmtes Atom lagern.

Die Deutung der Valenzzahl durch die Ionen zeigt den engen Zusammenhang von Atombau und chemischem Verhalten. Um letzteres zu verstehen, müssen wir wissen, welche Atome leicht Elektronen abgeben und welche leicht Elektronen aufnehmen, und das ist durch den Schalenabschluß (Abschnitt 28) bestimmt.

In der *Valenzlehre der organischen Chemie* kommt jeder Atomart eine natürliche (nicht negative) Zahl als Valenzzahl zu. H hat 1, He 0, C hat 4, N hat 3, O hat 2, F hat 1 als Valenzzahl. Die Bildung von Verbindungen geschieht, indem beim Zusammentreten der Atome die Valenzen sich

gegenseitig ,,absättigen"; eine bestimmte Valenz des einen Atoms wird durch eine bestimmte Valenz des Nachbaratoms abgesättigt; das Ergebnis wird durch einen ,,Valenzstrich" symbolisch dargestellt. In der anorganischen Chemie hat der Valenzstrich keinen Platz (es hat keinen Sinn, etwa in NH_4Cl von N fünf Striche ausgehen zu lassen, vielmehr gibt $[N^{---}H^{+}{}_4]\,Cl^-$ den Sachverhalt wieder). Bei Atomen mit mehr als einer Valenz bilden die Valenzstellen bestimmte Winkel miteinander (Valenzwinkel am O, am N, Tetraederanordnung am C). Ergänzt wird dieses Axiomsystem noch durch die Regeln der Drehbarkeit oder Nichtdrehbarkeit der Einfach- und Mehrfachbindungen.

Die Valenz der organischen Chemie läßt sich nicht so einfach mit Hilfe des Atombaues verstehen. Dazu ist eine Quantentheorie des Baues der Molekeln und der festen Körper nötig. Aber eine solche Theorie muß, soll sie die Erfahrung deuten, den Zug enthalten, daß die Zahl der locker gebundenen Elektronen oder die Zahl der in eine Elektronenschale noch einfügbaren Elektronen die Valenzzahl ist. Wenn im folgenden von chemischen Eigenschaften die Rede ist, mag der Leser aber ruhig an die anorganische Chemie denken.

30. Periodisches System der Elemente

Die chemischen Eigenschaften eines Elements werden durch seine Stellung im periodischen System der Elemente ausgedrückt. ,,Homologe" Elemente sind in ihrem chemischen Verhalten ähnlich; homologe Elemente haben aber auch ähnlich gebaute Spektren. So finden wir bei allen Alkalien die oben besprochenen Serien, bei Cu, Ag, Au finden sich diese Serien auch, daneben aber noch, besonders bei Cu und Au, viele Linien, die nicht so einfach sich ordnen lassen. Be, Mg, Ca, Sr, Ba zeigen das System der Serien zweimal, Zn, Cd, Hg haben ein sehr ähnliches Spektrum. Bei B, Al, Ga, In, Tl treten die Nebenserien in Absorption auf. Die übrigen Elemente haben ziemlich verwickelte Spektren.

Als Darstellung des periodischen Systems wollen wir nicht die in der Chemie übliche wählen, sondern eine (von

J. Thomsen angegebene, auch von Bohr bevorzugte) Darstellung, bei der die Ähnlichkeit der Elemente in chemischer und spektroskopischer Hinsicht durch Verbindungsstriche angegeben ist (Abb. 26). Dieses periodische System

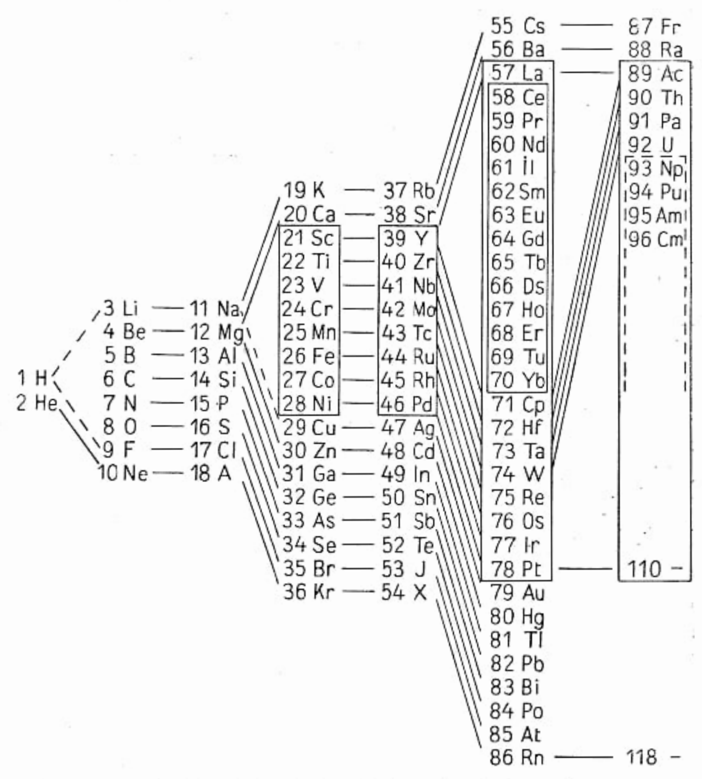


Abb. 26. Periodisches System der Elemente

der Elemente zeigt ein Gerüst von „Achterperioden", in denen allerdings einige wenige Plätze doppelt besetzt sind, durch K und Cu, Ca und Zn, Rb und Ag, Sr und Cd, Cs und Au, Ba und Hg. In dieses Gerüst sind nun Gruppen von Elementen eingeschoben, die durch ihr chemisches Verhalten sich von den anderen abheben: so die „Eisenfamilie" Sc bis Ni, die „Palladiumfamilie" Y bis Pd, die „Platin-

familie“ La bis Pt; in die letztere sind wieder die „seltenen Erden“ eingeschoben.

Die erste, kurze *Zweierperiode* H und He entspricht dem Ausbau der 1 s-Elektronenschale, die mit zwei Elektronen beim Edelgas He abgeschlossen ist. Die *Achterperioden* entsprechen dem Ausbau der 2 s- und 2 p-, 3 s- und 3 p-, 4 s- und 4 p- usw. Schalen, die mit acht Elektronen bei den Edelgasen Ne, A, Kr ... abgeschlossen sind. Die Elektronenanordnung des He schreiben wir kurz $1\,s^2$, die des Neon $1\,s^2\,2\,s^2\,2\,p^6$, die des Argon $1\,s^2\,2\,s^2\,2\,p^6\,3\,s^2\,3\,p^6$. Während das „Gerüst“ des periodischen Systems also durch die s- und p-Bahnen bestimmt ist, hängen nun die Einschiebsel mit den d- und f-Bahnen zusammen.

Im K-Spektrum (Abb. 25) liegt die Energie der 3 d-Bahn noch höher als die der 4 s-Bahn (auch noch höher als die der 4 p-Bahn). Nach Abschluß der 3 p-Schale bei A wird im Grundzustand des K nicht die 3 d-Schale, sondern die 4 s-Schale angebaut. Auch Ca^+ hat als tiefsten Term den 4 s-Term. *Wir müssen nun erwarten, daß in der Reihe der Spektren* K, Ca, Sc, Ti ... *schließlich die 3 d-Bahn am Grundzustand beteiligt wird.* Es ist leicht zu sehen, daß in der Reihe der Ionen K, Ca^+, Sc^{++}, Ti^{+++} ... einmal der 3 d-Term tiefer kommen muß als der 4 s-Term. Es ist dies eine Reihe mit gleicher Elektronenzahl, nämlich einem Elektron mehr als die edelgasähnlichen Ionen (A), K^+, Ca^{++}, Sc^{+++}, Ti^{++++} ... haben. Bei K haben wir weit außen ein coulombähnliches Kraftfeld mit der Zentralladung e; innen ist das Feld stärker. Die 3 d-Bahnen, die außen verlaufen, sind wasserstoffähnlich ($n^* \approx 3$), die p- und s-Bahnen dringen in den Rumpf ein und liegen energetisch erheblich tiefer als beim Wasserstoff. Weiter nach rechts in der Reihe wird die Zentralladung des außen geltenden Coulombfeldes höher und das Feld im ganzen (innen und außen zusammengenommen) weicht weniger von einem einheitlichen Coulombfeld ab. Die Reihenfolge der Terme muß also mehr und mehr die des Wasserstoffspektrums werden: 1 s, 2 s, 2 p, 3 s, 3 p, 3 d, 4 s, 4 p, 4 d, 4 f, 5 s, 5 p, 5 d, 5 f ...; damit rückt 3 d unter 4 s. Von den empirischen Spektren zeigt Ca^+

und Ca den 3 d-Term noch höher als den 4 s-Term. Sc jedoch (und Sc^+ und Sc^{++}) zeigt ein Spektrum, das ganz anders gebaut ist als das von B und Al (bzw. ihrer Ionen). Das Spektrum ist verwickelter, und wir möchten das auf die Mitwirkung eines oder mehrerer Elektronen auf einer 3 d-Bahn schließen (das empirische Spektrum wurde auch – von Russell und Saunders – auf dieser Grundlage gedeutet, der Grundterm hat ein 3 d- und zwei 4 s-Elektronen).

Die Elemente von Sc bis Ni zeigen alle ein verwickeltes Spektrum, auch Cu hat neben den alkaliähnlichen Serien noch andere Teile des Spektrums. Die Elemente Sc bis Cu zeigen auch wechselnde Wertigkeit; d. h. es ist nicht so klar ausgeprägt, wieviel äußere, leicht abtrennbare Elektronen es gibt. Wir möchten das so deuten, daß bei diesen Elementen die Elektronen auf den 4 s- und auf den 3 d-Bahnen ungefähr gleich stark gebunden sind. Bei Cu möchten wir ein, bei Zn zwei 4 s-Elektronen im Grundzustand annehmen, bei Ga zwei 4 s- und ein 4 p-Elektron. Zählen wir ab, wieviel 3 d-Elektronen dazwischen möglich sind, so sind es zehn. Bei Cu erwarten wir im Grundzustand die Elektronenanordnung $1\,s^2\,2\,s^2\,2\,p^6\,3\,s^2\,3\,p^6\,3\,d^{10}\,4\,s$, bei Zn ... $3\,d^{10}\,4\,s^2$, bei Ga $3\,d^{10}\,4\,s^2\,4\,p$, beim Edelgas Kr schließlich $1\,s^2\,2\,s^2\,2\,p^6\,3\,s^2\,3\,p^6\,3\,d^{10}\,4\,s^2\,4\,p^6$. *Die Zwischenelemente* Sc *bis* Ni (oder Cu) *werden durch den Ausbau der 3 d-Schale gedeutet. Die 3 d-Schale ist mit zehn Elektronen abgeschlossen.*

Die Eigenschaften der Elemente Y bis Pd sind den Eigenschaften der Elemente Sc bis Ni sehr ähnlich. Wir verstehen sie durch den Ausbau der 4 d-Schale, die ebenfalls mit zehn Elektronen abgeschlossen ist. Das Edelgas X hat die Elektronenanordnung $1\,s^2\,2\,s^2\,2\,p^6\,3\,s^2\,3\,p^6\,3\,d^{10}\,4\,s^2\,4\,p^6\,4\,d^{10}\,5\,s^2\,5\,p^6$.

Die 4 f-Bahnen sind nun an der nächsten, der ganz großen Periode beteiligt. Das Element La ist ein Homolog des Y und des Sc und wir vermuten $5\,s^2\,5\,p^6\,5\,d\,6\,s^2$ als Grundzustand. Den Elementen Ti bis Ni und Zr bis Pd sind aber nicht die Elemente Ce, Pr ... homolog, sondern erst Elemente mit höherer Nummer, die bis zum Pt gehen. Dort vermuten wir den weiteren Ausbau der 5 d-Bahn.

Die auf La folgenden Elemente sind im chemischen Verhalten dem Ce sehr ähnlich, auch dreiwertig; sie werden mit Ce zu den „seltenen Erden" zusammengefaßt. Es liegt nahe, hier den Aufbau der $4f$-Schale anzunehmen. Die Wertigkeit versteht man zwanglos, wenn man für den Grundzustand bei La $5d\ 6s^2$ (außerhalb der X-Schale), bei Ce $4f\ 5d\ 6s^2$, bei Pr $4f^2\ 5d\ 6s^2$ usw. annimmt. Verglichen mit $5d$ und $6s$ sind die $4f$-Bahnen (im korrespondenzmäßigen Sinne) kreisähnlich; einmal in Rumpfnähe gekommen, werden sie bei Größerwerden des Rumpfes (in der Reihe Ce, Pr, Nd...) rasch ins Innere des Rumpfes kommen, so daß sie bei der Valenzzahl nicht mitzählen. Zählen wir ab, wieviel $4f$-Elektronen eingefügt werden können, so sind es 14. *Die seltenen Erden entsprechen dem Ausbau der $4f$-Schale. Sie ist mit 14 Elektronen abgeschlossen.* Das Edelgas Rn (die Emanation der radioaktiven Elemente) hat im Grundzustand die Anordung $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 4f^{14}\ 6s^2\ 6p^6$.

Ein schöner Erfolg dieser Bohrschen Auffassung des periodischen Systems und der seltenen Erden war die Entdeckung des Elementes 72 Hf (Hafnium). Vor Bohr hatte man es zu den seltenen Erden gerechnet – es galt eben als besonders seltene Erde – und hatte es als Verunreinigung in anderen seltenen Erden gesucht, ohne Erfolg. Bohr mußte es als Homolog des Zr ansehen und veranlaßte Coster, es als Verunreinigung in Zr-Mineralien zu suchen; dort fand Coster es auch.

Wir können als Abschluß der Deutung des periodischen Systems der Elemente eine Tabelle der Besetzungszahlen der einzelnen Elektronenbahnen geben (Seite 138). Eine s-Bahn ($l = 0$) kann höchstens zwei, eine p-Bahn ($l = 1$) höchstens sechs, eine d-Bahn ($l = 2$) höchstens zehn und eine f-Bahn ($l = 3$) höchstens vierzehn Elektronen aufnehmen. Allgemein: *Eine durch die Quantenzahlen n und l bezeichnete Elektronenbahn im Atom kann höchstens $2(2l + 1)$ Elektronen aufnehmen.*

Von diesem Standpunkt aus müßten wir in Abb. 25 den tiefsten d-Term des Rb mit $4d$ und den tiefsten d-Term

des Cs mit $5d$ bezeichnen, da die $3d$-Bahnen schon beim Ni, die $4d$-Bahnen beim Pd abgeschlossen sind.

Die in dem Ionenmodell der heteropolaren Verbindungen der anorganischen Chemie häufig auftretenden Ionen Li^+, Be^{++}, O^{--}, F^-, Na^+, Mg^{++}, S^{--}, Cl^-, K^+, Ca^{++} ... enthalten keine Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen. Ihre Elektronen sind ziemlich fest gebunden; die Anregungsenergie liegt hoch, sie haben darum im sichtbaren Spektralgebiet keine Absorptionsfrequenzen. Sie und die aus ihnen gebildeten Salze sind farblos. Ionen jedoch wie Cu^+, Cu^{++}, Ni^{++}, Ni^{+++}, Co^{++}, Co^{+++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}... enthalten außerhalb der abgeschlossenen Schalen noch $3d$- oder $4s$-Elektronen. Da die Bindungsenergie dieser beiden Elektronenbahnen nicht sehr voneinander abweicht, sind die Ionen schon mit geringer Energie anregbar (etwa indem man ein Elektron von der $4s$- auf die $3d$-Bahn hebt); sie haben Absorptionsfrequenzen im sichtbaren Spektralgebiet und sind darum *farbig*. Mit dem Vorhandensein von Elektronen in nicht abgeschlossenen Schalen muß es auch zusammenhängen, daß die aus diesen Ionen gebildeten Salze paramagnetisch sind im Gegensatz zu den diamagnetischen Salzen aus edelgasähnlichen Ionen.

Wir legen uns die Frage vor, ob es möglich ist, den *Aufbau des periodischen Systems der Elemente deduktiv* abzuleiten. Außer den allgemeinen Grundlagen der Quantentheorie des Atoms (Bohrs Postulate und Korrespondenzprinzip) müssen wir dazu das *Prinzip vom Schalenabschluß als Axiom* einführen: die Höchstzahl der Elektronen auf einer Bahn ist $2(2l+1)$. Mit dieser Voraussetzung bauen wir schrittweise die Grundzustände der Atome auf. Wir beginnen mit dem nackten Kern der Ladung Ze und fügen dann jedesmal ein Elektron hinzu. Unser Modell des Leuchtelektrons im kugelsymmetrischen Kraftfeld des Atomrumpfes ist für diesen Aufbau nur eine Näherung. Innerhalb dieser Näherung wird das hinzugefügte Elektron jeweils auf der energetisch tiefsten, nicht voll besetzten Bahn eingefangen. Wenn die Kernladung groß ist verglichen mit der Zahl der schon vor-

Tabelle 1. Besetzungszahlen der Elektronenbahnen

	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$	$5s$	$5p$	$5d$	$5f$	$5g$	$6s$	$6p$	$6d$	$6f$	$6g$	$6h$	$7s$	$7p$
1 H	1																						
2 He	2																						
3 Li	2	1																					
4 Be	2	2																					
5 B	2	2	1																				
6 C	2	2	2																				
. .	.	.	.																				
10 Ne	2	2	6																				
11 Na	2	2	6	1																			
12 Mg	2	2	6	2																			
13 Al	2	2	6	2	1																		
. .	.	.	.	.	.																		
18 A	2	2	6	2	6																		
19 K	2	2	6	2	6		1																
20 Ca	2	2	6	2	6		2																
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2																
. .	.	.		.	.	.	.																
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1																
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2																
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1															
. .	.	.	.	.	.	.	.	.															
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6															

37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
38 Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
39 Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
. .	.	.	.	.	.	.	.	.	.		.								
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
. .	.	.	.	.	.	.	.	.	.		.	.							
54 X	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2				
. .	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		.				
71 Cp	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	(1)		(2)				
. .	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		.				
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
. .	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		.	.			
86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1	
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	
89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	(1)	(2)	
90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2	
. .	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	
. .	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	
118 —	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	2	6

handenen Elektronen (Inneres des neutralen Atoms), ist die energetische Reihenfolge

$$1\,s \quad 2\,s \quad 2\,p \quad 3\,s \quad 3\,p \quad 3\,d \quad 4\,s \quad 4\,p \ldots;$$

es wird also die Anordnung

$$1\,s^2 \quad 2\,s^2 \quad 2\,p^6 \quad 3\,s^2 \quad 3\,p^6 \quad 3\,d^{10} \quad 4\,s^2 \quad 4\,p^6 \ldots$$

aufgebaut. Wenn aber die Kernladung die Zahl der schon vorhandenen Elektronen nur wenig übersteigt, ist zu beachten, daß die Bahnen mit niedrigen l wesentlich mehr in den Rumpf eintauchen als die Bahnen mit höherem l. Da kann die energetische Reihenfolge

$$1\,s \quad 2\,s \quad 2\,p \quad 3\,s \quad 3\,p \quad 4\,s \quad 4\,p \ldots$$

lauten, also eine Anordnung

$$1\,s^2 \quad 2\,s^2 \quad 2\,p^6 \quad 3\,s^2 \quad 3\,p^6 \quad 4\,s^2 \quad 4\,p \ldots$$

aufgebaut werden. Um die wirkliche Anordnung zu bekommen, muß man energetische Abschätzungen ausführen. Diese sind mit Näherungsmethoden angestellt worden und haben gezeigt, daß das Hinunterrücken der 3 d-Bahn unter die 4 s-Bahn ungefähr für $Z = 21$, das Hinunterrücken der 4 d-Bahn unter die 5 s-Bahn ungefähr bei $Z = 39$ und das Hinunterrücken der 5 d- und 4 f-Bahn unter die 6 s-Bahn ungefähr bei $Z = 57$ zu erwarten ist. Verzichtet man auf eine in allen Schritten deduktive Ableitung und schließt man die energetische Reihenfolge für den Fall, daß Z die Elektronenzahl nur wenig übersteigt, aus den empirischen Spektren

$$1\,s \quad 2\,s \quad 2\,p \quad 3\,s \quad 3\,p \quad 4\,s \quad 3\,d \quad 4\,p \ldots,$$

so kann man ohne die genannten mühsamen Abschätzungen den Aufbau des periodischen Systems ableiten.

31. Vektormodell des Atoms

Die Forderung des Korrespondenzprinzips führte uns gelegentlich dazu, bestimmte Größen, die in der klassischen Theorie stetige Werte haben können, gleich ganzzahligen Vielfachen einer Einheit zu setzen oder wenigstens Werte annehmen zu lassen, die sich voneinander um ganzzahlige

Vielfache dieser Einheit unterscheiden. Als derartige „zuquantelnde" Größen kommen nur solche Größen in Betracht, die nach der klassischen Mechanik während der Bewegung (unter Weglassung der Ausstrahlung) konstant bleiben. So haben wir beim harmonischen Oszillator $E = (n + \alpha)\, h\nu = (n + \alpha)\, \hbar\omega$, also

$$\frac{E}{\nu} = (n + \alpha)\, h \qquad \frac{E}{\omega} = (n + \alpha)\, \hbar$$

gesetzt. Beim kräftefreien Rotator mit feststehender Achse ist der Drehimpuls um diese Achse während der Bewegung konstant, und wir haben ihn

$$P = n\hbar \quad \text{oder} \quad P = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar$$

gesetzt. Der Grund war die in der klassischen Mechanik gültige Beziehung

$$\omega = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}P},$$

die wir dann der quantentheoretischen Beziehung

$$\omega = \frac{\Delta E}{\Delta P} = \frac{1}{\hbar}\,(E_a - E_e)$$

zuordnen konnten.

In der klassischen Mechanik gibt es den bekannten Satz, daß in einem mechanischen System, dessen potentielle Energie rotationssymmetrisch um eine feste Achse ist, der *Drehimpuls P um diese Achse* sich während der Bewegung nicht ändert; es gibt auch den weniger bekannten Satz, daß die Bewegung u. a. eine gleichförmige Drehung um die Achse mit der Frequenz

$$\omega = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}P} \tag{1}$$

enthält (für den Fall eines Massenpunktes im rotationssymmetrischen Kraftfeld geht der Beweis analog den am Ende des Abschnitts 24 angestellten Überlegungen, auf den allgemeinen Beweis wollen wir verzichten). Das legt nahe, in der Quantentheorie solchen Systemen Werte

$$P = m\hbar \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \quad \text{oder} \quad \pm {}^1\!/_2, \pm {}^3\!/_2 \ldots \tag{2}$$

des Drehimpulses um die Symmetrieachse zuzuschreiben. Wegen der Gleichförmigkeit der Bewegung mit der Frequenz (1) in der klassischen Beschreibung kommen in der quantentheoretischen Beschreibung der Bewegung senkrecht zur Achse nur Übergänge mit

$$\Delta m = \pm 1$$

vor, in der Beschreibung der Bewegung parallel zur Achse nur Übergänge mit

$$\Delta m = 0 .$$

Wenn die klassische Bewegung in einer Ebene senkrecht zur Achse bleibt, fallen diese letzteren Übergänge weg.

In der klassischen Mechanik gibt es auch den bekannten Satz, daß in einem System, dessen potentielle Energie kugelsymmetrisch um einen Punkt ist oder das sich kräftefrei im Raume bewegt, der *Drehimpulsvektor* sich während der Bewegung nicht ändert; es gibt auch den Satz, daß

$$\omega = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}P} \tag{1}$$

(P Betrag des Drehimpulsvektors) unter den Frequenzen der Bewegung vorkommt und einer gleichförmigen Drehung um die Richtung des Drehimpulsvektors entspricht. Es liegt nahe, für den Betrag des Drehimpulsvektors

$$P = j\hbar \qquad j = 0,\ 1,\ 2 \ldots \quad \text{oder} \quad j = {}^1/_2,\ {}^3/_2 \ldots$$

anzusetzen, mit der Auswahlregel

$$\Delta j = 0, \pm 1 .$$

Erfolgt die klassische Bewegung in einer Ebene, so fehlen die Übergänge mit $\Delta j = 0$.

Häufig kommt es vor, daß ein System unter dem Einfluß eines schwachen, rotationssymmetrischen oder homogenen Kraftfeldes steht. In erster Näherung ist es dann ein kräftefreies System, und wir können genähert für den Gesamtdrehimpuls den Ansatz (2) machen. In zweiter Näherung ist, wenn z die ausgezeichnete Richtung ist, in der klassischen Theorie P_z konstant, und wir werden in der Quantentheorie

auch für P_z, und zwar jetzt in Strenge, den Ansatz (2) machen. Mit

$$P = j\hbar \qquad P_z = m\hbar,$$

$$j = 0,\ 1,\ 2\ldots \ \text{oder}\ {}^1/_2,\ {}^3/_2\ldots,$$
$$m = 0, \pm 1, \pm 2\ldots \ \text{oder}\ \pm {}^1/_2,\ \pm {}^3/_2\ldots,$$

übersetzen wir die klassische Beziehung

$$-P \leqq P_z \leqq P$$

in

$$-j \leqq m \leqq j,$$

so daß m bei gegebenem j im ganzen $2j+1$ Werte annehmen kann. Wenn das schwache rotationssymmetrische Feld nicht da ist, sondern das System frei ist (oder kugelsymmetrische potentielle Energie hat), so ist die Gleichung $P_z = m\hbar$ ohne Bedeutung. Aber wegen der Möglichkeit, ein Zusatzfeld einzuführen, ist den durch j bezeichneten Quantenzuständen je das statistische Gewicht $2j+1$ zu geben.

Fassen wir zusammen. *Bei einem kräftefrei im Raume bewegten System* (oder System mit kugelsymmetrischer potentieller Energie) *nimmt der Betrag des Drehimpulses die Werte* $j\hbar$ *mit* $j = 0,\ 1,\ 2\ldots$ *oder* ${}^1/_2,\ {}^3/_2\ldots$ *an. Jeder solche Zustand hat das Gewicht* $2j+1$. *Bei einem System in einem homogenen* (oder rotationssymmetrischen) *Kraftfeld nimmt die Drehimpulskomponente in der Feldrichtung die Werte* $m\hbar$ *mit* $m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2\ldots$ *oder* $\pm {}^1/_2,\ \pm {}^3/_2\ldots$ *an. Es kommen die Übergänge* $\Delta j = 0,\ \pm 1$ *bzw.* $\Delta m = 0,\ \pm 1$ *vor.*

Mit diesen Gesichtspunkten versuchen wir jetzt einige feinere Einzelheiten im Bau der Atomspektren zu verstehen. Bei unserem bisherigen Überblick hatten wir gelegentlich enge Gruppen von Spektrallinien als eine Linie und entsprechend enge Gruppen von Termen als einen Term angesehen. Wir wollen jetzt diese *Multiplizität der Terme* genauer betrachten.

Die *p*-, *d*-, *f*-Terme der Alkalien sind doppelt – Dubletts –, die *s*-Terme einfach. Zur Bezeichnung des einzelnen Terms muß man neben Hauptquantenzahl n und Nebenquantenzahl l eine dritte Quantenzahl j einführen. Es kombinieren nicht alle Terme („Komponenten" der Dubletts) mitein-

ander; die Kombinationen gehen vielmehr nach dem Schema der Abb. 27. Dies legt nahe, die dritte Quantenzahl j folgendermaßen zu zählen:

	$j=$				
s-Term	$^1/_2$				
p-Dublett	$^1/_2$	$^3/_2$			
d-Dublett		$^3/_2$	$^5/_2$		
f-Dublett			$^5/_2$	$^7/_2$,	

also

$$j = l \pm \frac{1}{2} > 0$$

zu setzen. Die Auswahlregel lautet dann

$$\Delta j = 0, \pm 1.$$

Abb. 27. Kombinationen in Dublettspektren

Die Spektren der Erdalkalien Be, Mg, Ca, Sr, Ba und die Spektren von Zn, Cd, Hg bestehen aus zwei Termsystemen; im einen sind alle Terme einfach – Singuletts – im andern sind die s-Terme einfach, die p-, d-, f- . . . Terme, dreifach – Tripletts. Die Kombinationen im Triplettsystem geschehen nach Abb. 28. Dies legt nahe, eine dritte Quantenzahl j mit folgenden Werten einzuführen:

	$l=$	$j=$				
s	0		1			
p	1	0	1	2		
d	2		1	2	3	
f	3			2	3	4,

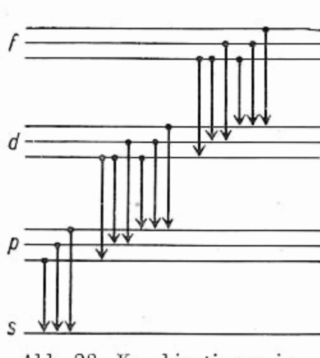


Abb. 28. Kombinationen in Triplettspektren

also

$$j = \quad l+1, \quad l, \quad l-1$$

(für $l=0$ nur $j=1$) zu setzen. Es gilt die Auswahlregel

$$\Delta j = 0, \pm 1.$$

Die Existenz einer dritten Quantenzahl j bedeutet, daß die Bewegung des klassischen Modells nicht nur zwei Grundfrequenzen hat, also nicht einfach eine ebene Rosetten-

bewegung des Elektrons um den Kern ist. Eine dritte Frequenz tritt z. B. auf, wenn ein Elektron sich um einen nicht kugelsymmetrischen Rumpf bewegt. Lassen wir aber zunächst spezielle Deutungen beiseite. Das Atom ist ein im Raum kräftefrei bewegtes System, also wird sein Gesamtdrehimpuls gequantelt. Weiter wird nach Ausweis der Spektren die Energie in guter Näherung durch n und l bestimmt; die Bewegung des klassischen Modells ist also genähert die Rosettenbewegung des Elektrons im kugelsymmetrischen Kraftfeld des Atomrumpfes, l entspricht dem (mindestens genähert konstanten) Drehimpuls dieser Bewegung. Eine schwache Abweichung von diesen Kraftverhältnissen führt nun im klassischen Modell dazu, daß der Vektor des Drehimpulses der Rosettenbewegung eine langsame Präzession um die Achse des jetzt von ihm verschiedenen Gesamtdrehimpulses ausführt. Zu dem Drehimpuls der Rosettenbewegung kommt ein Zusatzdrehimpuls hinzu, dessen Vektor ebenfalls um die Richtung des Gesamtdrehimpulses präzessiert. Sehen wir uns jetzt die Quantenzahlen der Dublett- und Triplettspektren an, so finden wir, daß der Drehimpuls, der l entspricht, zu einem Gesamtdrehimpuls ergänzt ist, der j entspricht. Der Zusatzdrehimpuls entspricht $s = {}^1/_2$ beim Dublettspektrum, $s = 1$ beim Triplettspektrum; $s = 0$ liefert das Singulettspektrum. Zu gegebenen Werten von l und s gehören die j-Werte

$$j = l + s \qquad l + s - 1 \ldots |l - s|.$$

In dieser Schreibweise ist der Fall $l = 0$ mit eingeschlossen. Wir sehen jetzt, daß die Zählung $l = 0, 1, 2 \ldots$ für die s-, p-, d- ... Terme, die wir früher nicht ganz willkürfrei einführten (wir hätten ja auch ${}^1/_2$, ${}^3/_2$, ${}^5/_2 \ldots$ schreiben können) der Erfahrung der Multipletts entspricht. Daß der s-Term stets einfach ist, folgt nur mit $l = 0$.

In den Alkaliatomen mit einem äußeren Elektron ist außer dem Drehimpuls $l\hbar$ der Elektronenbahn noch ein Zusatzdrehimpuls $s\hbar = {}^1/_2\,\hbar$ vorhanden. In den Atomen der Erdalkalien mit zwei äußeren Elektronen ist der Zusatzdrehimpuls $s\hbar$ mit $s = 0$ oder $s = 1$ vorhanden. Welches ist nun

die physikalische Natur des Zusatzdrehimpulses $^1/_2$ oder 0 oder 1?

Man schrieb zuerst den Zusatzdrehimpuls dem Atomrumpf zu. Das bedeutete die Schwierigkeit, den Rümpfen der Alkalien einen Drehimpuls geben zu müssen, während die gleichen Gebilde ohne das Leuchtelektron als edelgasähnliche Ionen kaum einen Drehimpuls haben können. Das bedeutete die weitere Schwierigkeit, in den Atomen der Erdalkalien zwei mögliche Rümpfe mit den Drehimpulsen 0 und 1 annehmen zu müssen, während die gleichen Gebilde ohne das Leuchtelektron als alkaliähnliche Ionen den Drehimpuls $^1/_2$ (Einheit $\hbar$) haben.

32. Elektronendrall (Spin) und Paulisches Ausschließungsprinzip

Die einfachste Erklärung für den Zusatzdrehimpuls, der nach Ausweis der Atomspektren den Drehimpuls der Elektronenbahn $l\hbar$ vektoriell zum Gesamtdrehimpuls $j\hbar$ ergänzt, liefert die *Hypothese von Goudsmit und Uhlenbeck* (1925): *Danach hat das Elektron einen Eigendrehimpuls* $\hbar/2$ („Spin"). Im Alkaliatom setzt sich dieser mit dem „Bahndrehimpuls" $l\hbar$ zum Gesamtdrehimpuls $(l \pm {}^1/_2)\,\hbar$ zusammen. In den Erdalkaliatomen setzen sich anscheinend die beiden Eigendrehimpulse zu einem gesamten „Spindrehimpuls" $s\hbar$ mit $s = 0$ oder $s = 1$ zusammen, und dieser setzt sich vektoriell mit dem Bahndrehimpuls $l\hbar$ zum Gesamtdrehimpuls $j\hbar$ zusammen.

Diese Annahme von Goudsmit und Uhlenbeck ist vielfältig bestätigt worden, besonders durch die Erklärung der „anomalen Zeemaneffekte" (auf die wir nicht eingehen). Bei Atomen mit drei äußeren Elektronen, die nicht wie die von B, Al ... eine s^2-Schale und ein einzelnes Elektron haben, sondern wie Sc, Y, La anders gebaut sind, treten „Gesamtspindrehimpulse" mit $s = {}^1/_2$ und $s = {}^3/_2$ auf, die zu Dublettspektren mit

$$j = l \pm {}^1/_2$$

und zu „Quartettspektren“

$$j = l + {}^3/_2 \quad l + {}^1/_2 \ldots \quad |\, l - {}^3/_2 \,|$$

führen, also zu einfachen s-Termen, dreifachen p-Termen und vierfachen d-, f- . . . Termen. Entsprechend sind in den Spektren von Atomen mit vier äußeren Elektronen „Quintettspektren“ ($s = 2$) gefunden worden usw.

Spektren, die (abgesehen von der Multiplizität) nach dem Schema der Alkalispektren gebaut sind, erwarten wir, wenn alle Elektronen außer dem Leuchtelektron entweder in abgeschlossenen Schalen sind (dann können wir sie außer Betracht lassen) oder wenigstens in s-Bahnen (dann geben sie zum Bahndrehimpuls keinen Beitrag). So finden wir Spektren dieses Schemas, außer bei den Alkalien, Cu, Ag, Au, bei den Erdalkalien und Zn, Cd, Hg mit einem s-Elektron im Rumpf, bei B, Al, Ga, In, Tl mit der Anordnung s^2 im Rumpf. Wir finden aber verwickeltere Spektren bei C, Si . . . mit dem Rumpf $s^2 p$, auch bei Sc, Y, La mit einem d-Elektron im Rumpf.

Unsere frühere Regel über die Besetzungszahlen $2(2l+1)$ der abgeschlossenen Schalen läßt jetzt eine einfache Fassung zu. Sehen wir zunächst noch vom Elektronenspin ab, so ist der Zustand eines Elektrons im Atom bei gegebenem l-Wert ein $2l+1$-facher, er kann in einem äußeren Feld in $2l+1$ Zustände (etwa mit Quantenzahlen $m = l, l-1, l-2 \ldots -l$) aufspalten. Fügen wir jetzt den Elektronenspin hinzu, so kann in einem geeigneten äußeren Feld jeder dieser Zustände wieder in zwei aufspalten, in denen die Drehimpulskomponente des Elektronenspins $\hbar/2$ und $-\hbar/2$ ist. Im ganzen ist dann der ursprüngliche Zustand mit gegebenem l in $2(2l+1)$ einfache Zustände aufgespalten. Unsere frühere Regel folgt jetzt aus dem *Paulischen Ausschließungsprinzip*: *In jedem einfachen Zustand kommt höchstens ein Elektron vor.* In einem $2(2l+1)$-fachen Zustand kommen höchstens $2(2l+1)$ Elektronen vor. So ist das Paulische Prinzip die Ursache für die Perioden im System der Elemente.

33. Verschärfung des Korrespondenzprinzips

Die Forderung des Korrespondenzprinzips, die möglichen Energiestufen eines atomaren Systems so zu wählen, daß die quantentheoretischen Frequenzen den Frequenzen des klassischen Modells möglichst nahe kommen, gibt keine scharfe Festlegung dieser Energiestufen. Bei einigen unserer Beispiele ergab sich jedoch eine bestimmte Wahl als ziemlich naheliegend und in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Man möchte darum fragen, ob sich nicht eine bestimmte Verschärfung des Korrespondenzprinzips als naheliegend darbietet.

Wir beschränken uns zunächst auf periodische Systeme mit einem Freiheitsgrad. Der Vergleich der klassischen Frequenzen

$$\omega = \tau \omega_1 (E),$$

wo $\omega_1 (E)$ sich aus den Eigenschaften des Mechanismus berechnen läßt, und der quantentheoretischen Frequenzen

$$\omega = \frac{1}{\hbar} [E(n) - E(n-\tau)] \tag{1}$$

führt zu folgender Fassung des Korrespondenzprinzips: Die Frequenzen $\omega\ (n, n-\tau)$, die zur Energie $E(n)$ gehören, sind zwar nicht ganzzahlige Vielfache einer Grundfrequenz, aber sie sind es doch genähert. *Man soll die $E\ (n)$ so einrichten, daß wenigstens im Mittel (der τ) die Frequenzen $\omega\ (n, n-1)$ so von $E\ (n)$ abhängen, wie die klassischen Frequenzen von E.*

So bedeutet beim Rotator die Formel

$$E = \frac{\hbar^2 (n+\alpha)^2}{2A}$$

für das arithmetische Mittel

$$\frac{\omega_{\text{em}} + |\omega_{\text{abs}}|}{2} = \sqrt{\frac{2E}{A}}$$

dieselbe Abhängigkeit von E wie für die klassische Frequenz. Die Formel

$$E = \frac{\hbar^2 (n+\alpha)(n+\alpha+1)}{2A}$$

ergab für das geometrische Mittel

$$\sqrt{\omega_{\mathrm{em}} \, | \omega_{\mathrm{abs}} |} = \sqrt{\frac{2E}{A}}$$

dieselbe Abhängigkeit von E. Beim Kastenpotential ergibt

$$E = \frac{h^2 (n+\alpha)^2}{8 \, m a^2}$$

für das arithmetische Mittel

$$\frac{\omega(n, n-\tau) + |\omega(n, n+\tau)|}{2} = \tau \sqrt{\frac{E}{2 \, m a^2}}$$

($\tau = 1, 3, 5 \ldots$) die klassische Frequenz als Funktion von E; die Formel

$$E = \frac{h^2 (n+\alpha)(n+\alpha+1)}{8 \, m a^2}$$

läßt keine so einfache Darstellung der Frequenzen $\omega(n, n-\tau)$ zu. Auch die von der Erfahrung bestätigte Formel für das Atom mit einem Elektron

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{2 \, \hbar^2 n^2}$$

läßt keinen einfachen Ausdruck dafür zu, was Übereinstimmung „im Mittel" bedeutet.

Mehr Erfolg verspricht ein zweiter Versuch, das Korrespondenzprinzip zu verschärfen. Beim kräftefreien Rotator war die klassische Frequenz

$$\omega = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}P},$$

der Differentialquotient der Energie nach dem Drehimpuls, und der quantentheoretischen Frequenz

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar}$$

ließ sich die Form des entsprechenden Differenzenquotienten

$$\omega = \frac{\Delta E}{\Delta P}$$

geben, wenn man für P nur Werte zuließ, die voneinander den Abstand $\hbar$ hatten:

$$P = (n + \alpha) \, \hbar \, .$$

So liegt die folgende Fassung des Korrespondenzprinzips nahe: *Man führe in der klassischen Beschreibung eine von E abhängige Variable P oder $\Phi = 2\pi P$ ein, so daß*

$$(2) \qquad \omega = \tau \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}P} \qquad \nu = \tau \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\Phi}$$

wird. Für die quantentheoretische Frequenz erhält man den entsprechenden Differenzenquotienten

$$(3) \qquad \omega = \tau \frac{E(n) - E(n-\tau)}{P(n) - P(n-\tau)} \qquad \nu = \tau \frac{E(n) - E(n-\tau)}{\Phi(n) - \Phi(n-\tau)},$$

indem man

$$(4) \qquad P(n) = (n+\alpha)\,\hbar \qquad \Phi(n) = (n+\alpha)\,h$$

setzt. Wir haben im Abschnitt 23 gesehen, daß diese Variable P oder Φ als

$$P = \frac{1}{2\pi} \oint p\,\mathrm{d}q \qquad \Phi = \oint p\,\mathrm{d}q$$

gebildet werden kann. Die Festlegung (4) erfüllt also das Korrespondenzprinzip der Statistik. Als mögliche Verschärfung des Korrespondenzprinzips ist also zu erwägen: *Die aus der klassischen Beschreibung einer periodischen Bewegung zu berechnende* Größe

$$\Phi = \oint p\,\mathrm{d}q$$

soll auch in der quantentheoretischen Beschreibung einen Sinn haben und die Werte

$$(5) \qquad \oint p\,\mathrm{d}q = (n+\alpha)\,h$$

annehmen. Die Energie E soll so von dieser Größe Φ abhängen wie in der klassischen Beschreibung.

Man hat eine Zeitlang geglaubt (etwa 1916–1923), daß diese Verschärfung in der engeren Fassung

$$\oint p\,\mathrm{d}q = nh$$

oder in der weiteren Fassung

$$\Delta \oint p\,\mathrm{d}q = h$$

die richtige sei. Es hat sich *dies* als *ein Irrtum* erwiesen. Durch das genannte „Phasenintegral“ wird in der klassischen Beschreibung eine Größe bezeichnet, die in manchen Fällen

auch in der quantentheoretischen Beschreibung als Eigenschaft eines Zustandes (z. B. als Drehimpuls) einen Sinn behält, aber nicht in allen Fällen (s. nächster Abschnitt). In der endgültigen Quantentheorie hat darum die Gleichung (5) keinen Platz mehr als exaktgültige Gleichung; zur einfachen genäherten Berechnung quantentheoretischer Energien behält sie aber ihren Wert.

Wir versuchen, die eben für einen Freiheitsgrad gegebene Anweisung auf Systeme mit mehreren Freiheitsgraden zu übertragen. Man kann in der klassischen Beschreibung soviel Koordinaten $q_1, q_2 \ldots$ einführen, als es Freiheitsgrade gibt, dazu die kanonisch konjugierten Impulse $p_1, p_2 \ldots$ aufsuchen (Mechanik, Abschnitt 71) und den Ansatz

$$\oint p_l \, \mathrm{d} q_l = n_l h \tag{6}$$

oder den etwas weiteren (5) entsprechenden machen. Es ist aber nur in ganz besonderen Fällen möglich, die Abhängigkeit der p_l von den Koordinaten $q_1, q_2 \ldots$ anzugeben und die Integrale zu berechnen. Zu diesen besonderen Fällen gehören die „separierbaren Systeme", bei denen man die Bewegung aus je einer periodischen Bewegung einer einzigen Koordinate q_l zusammensetzen kann. Für allgemeinere Fälle erhalten wir keine Anweisung.

Ein Massenpunkt in einem rotationssymmetrischen Kraftfeld $U(z, r)$ hat die Lagrangefunktion

$$L = \frac{m}{2}(\dot{z}^2 + \dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - U(z, r);$$

zur Koordinate φ gehört als Impuls

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = m r^2 \dot{\varphi},$$

also der Drehimpuls P_z um die Rotationsachse. Nach unserer Anweisung ist, da P_z konstant ist,

$$\oint P_z \, \mathrm{d}\varphi = 2\pi P_z = nh$$

$$P_z = n\hbar \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \quad \text{oder} \quad \pm {}^1\!/_2, \pm {}^3\!/_2 \ldots) \tag{7}$$

zu setzen. Ein Massenpunkt in einem kugelsymmetrischen

Kraftfeld führt eine ebene Bewegung aus. Mit Polarkoordinaten r, φ in dieser Ebene folgt

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = P,$$

gleich dem Betrag des Drehimpulsvektors. Unsere Anweisung führt hier auf

$$P = n\hbar \quad (n = 0, 1, 2 \ldots \quad \text{oder} \quad {}^1/_2, {}^3/_2 \ldots). \tag{8}$$

Es läßt sich zeigen, daß auch in einem System von Massenpunkten, das bei einer Drehung um eine bestimmte Achse seine potentielle Energie nicht ändert, die Komponente P_z des Gesamtdrehimpulses um diese Achse kanonischer Impuls ist, so daß wir auch hier (7) setzen können. Weiter läßt sich zeigen, daß in einem System von Massenpunkten, das bei einer beliebigen Drehung um einen festen Punkt seine potentielle Energie nicht ändert oder das überhaupt keinen äußeren Kräften unterliegt, der Betrag P des Gesamtdrehimpulses kanonischer Impuls ist, so daß wir auch hier (8) setzen können. *Drehimpulse oder Drehimpulskomponenten, die in der klassischen Beschreibung während der Bewegung konstant sind, werden in der quantentheoretischen Beschreibung ganzzahlige oder halbzahlige Vielfache von $\hbar$.*

34. Heisenbergs Verschärfung

Die durch Quantelung der Phasenintegrale vorgenommene Verschärfung des Korrespondenzprinzips erwies sich auch da, wo sie durchführbar war, nicht allgemein als richtig, und sie läßt auch meist noch eine additive Konstante im Wert des Phasenintegrals offen. Die richtige Verschärfung wurde von *Heisenberg* (1925) gegeben. Sie geht weniger formal vor, als wir es im vorigen Abschnitt getan haben.

Fragen wir mit Heisenberg, welche Größen in der quantentheoretischen Beschreibung einen Sinn haben – und beschränken wir uns zunächst auf periodische Bewegungen mit einem Freiheitsgrad –, so sind darunter die Energien $E(n)$ der Quantenzustände, die Frequenzen $\omega(n, l)$, die zu zwei

Quantenzuständen n, l gehören, und die Amplituden $a(n, l)$, die ebenfalls zu zwei Quantenzuständen gehören. Für die Frequenzen gilt das Kombinationsprinzip

$$(1) \qquad \omega(n, k) + \omega(k, l) = \omega(n, l)$$

und der Zusammenhang mit den Energien

$$(2) \qquad \omega(n, l) = \frac{1}{\hbar}\,[E(n) - E(l)].$$

Wählen wir die klassische Beschreibung so, daß sie die Bewegung durch Amplituden und Frequenzen ausdrückt, so haben wir die Koordinate als Fourierreihe zu schreiben

$$(3) \qquad x(t) = \sum_{\tau} x_{\tau} e^{i\tau\omega t},$$

worin, damit $x(t)$ reell wird,

$$(4) \qquad x_{-\tau} = x_{\tau}^{*}$$

ist (der Stern bezeichnet den konjugiert komplexen Wert). ω und $|x_{\tau}|$ sind Funktionen der Energie, x_{τ} enthält außerdem noch eine durch Bewegungsgleichung und Energie nicht bestimmte Phasenkonstante. An die Stelle der klassischen Beschreibung (3) tritt in der Quantentheorie eine Beschreibung durch die quantentheoretischen Frequenzen und Amplituden, also durch Ausdrücke

$$(5) \qquad x(n, l)\, e^{i\omega(n, l)t},$$

die mit

$$n - l = \tau$$

den Gliedern des Ausdrucks (3) zugeordnet sind. Entsprechend der Gleichung (4) nehmen wir

$$(6) \qquad x(l, n) = x(n, l)^{*}$$

an; wegen (2) ist

$$(7) \qquad \omega(l, n) = -\omega(n, l).$$

Die Heisenbergsche Verschärfung des Korrespondenzprinzips besteht nun darin, das klassische Rechnen mit Fourierreihen (3) *zu ersetzen durch das Rechnen mit Gesamtheiten von Ausdrücken* (5). Jede solche Gesamtheit stellt ein nach den ganzen

Zahlen n und l geordnetes Schema dar (wir ordnen n den Zeilen, l den Spalten zu). Für die Übersetzung klassischer Formeln in quantentheoretische Ausdrücke merken wir uns die Übertragung der klassischen Frequenzen $\tau\omega(E)$ in die quantentheoretischen Frequenzen $\omega(n, l)$:

$$(8) \qquad \tau\omega \rightarrow \omega(n, n-\tau);$$

nach dem Kombinationsprinzip (1) müssen Summen von solchen Frequenzen gemäß

$$(9) \qquad \sigma\omega + (\tau-\sigma)\,\omega \rightarrow \omega\,(n, n-\sigma) + \omega\,(n-\sigma, n-\tau) \\ = \omega\,(n, k) + \omega\,(k, l) = \omega\,(n, l)$$

übertragen werden. Wenn wir in der klassischen Beschreibung eine (stetige Werte annehmende) Variable n gemäß

$$\omega = \tau \frac{\mathrm{d}E}{\hbar\,\mathrm{d}n}$$

einführen, so bietet sich noch nach (2) die Übertragung

$$(10) \qquad \tau \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n} f(n) \rightarrow f(n) - f(n-\tau)$$

für irgendeine Funktion f dar.

Wir haben uns jetzt *Regeln für das Rechnen mit Gesamtheiten* der Ausdrücke (5) zu überlegen. Wir möchten Lösungen von Differentialgleichungen wie

$$m\ddot{x} + \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} = 0$$

oder Berechnungen von Ausdrücken

$$E = \frac{m}{2}\dot{x}^2 + U(x)$$

in die Quantentheorie übertragen, also Rechnungen ausführen, die der Addition, der Differentiation nach t, der Bildung der in U oder $\mathrm{d}U/\mathrm{d}x$ vorkommenden Ausdrücke x^2, $x^3 \ldots$ und der Bildung von $\dot{x}^2$ entsprechen.

Da die Addition zweier Fourierreihen (gleicher Grundfrequenz) gliedweise geschehen kann, definieren wir die Addition von Gesamtheiten durch Addition entsprechender Ele-

mente. Auch die Differentiation von Fourierreihen nach t kann gliedweise geschehen:

$$\dot{x}(t) = \sum_\tau i\tau\omega x_\tau e^{i\tau\omega t} \qquad i(-\tau)\,\omega x_{-\tau} = (i\tau\omega x_\tau)^*;$$

in der Quantentheorie ersetzen wir darum $\dot{x}$ durch die Gesamtheit

$$i\omega(n, l)\, x(n, l)\, e^{i\omega(n,l)t} \tag{11}$$

in der [vgl. (6) und (7)]

$$i\omega(l, n)\, x(l, n) = [i\omega(n, l)\, x(n, l)]^*$$

ist. Auch den klassischen Impuls $m\dot{x}$ können wir als Gesamtheit

$$p(n, l)\, e^{i\omega(n,l)t} = im\omega(n, l)\, x(n, l)\, e^{i\omega(n,l)t} \tag{12}$$
$$p(l, n) = p(n, l)^*$$

übertragen.

Durch Multiplikation zweier Fourierreihen $\sum x_\sigma e^{i\sigma\omega t}$ und $\sum y_\varrho e^{i\varrho\omega t}$ entsteht eine Fourierreihe $\sum z_\tau e^{i\tau\omega t}$, in der

$$z_\tau = \sum x_\sigma y_{\tau-\sigma}$$

ist. Dabei ist die Zusammensetzung der Frequenzen gemäß

$$\sigma\omega + (\tau - \sigma)\,\omega = \tau\omega$$

benutzt. Diese Zusammensetzung ist gemäß (9) zu übertragen. Wir definieren darum als Produkt zweier Gesamtheiten $x(n, k)\, e^{i\omega(n,k)t}$ und $y(k, l)\, e^{i\omega(k,l)t}$ die Gesamtheit $z(n, l)\, e^{i\omega(n,l)t}$, in der

$$z(n, l) = \sum_k x(n, k)\, y(k, l) \tag{13}$$

ist. Das Element (n, l) entsteht also durch Multiplikation der n-ten Zeile mit der l-ten Spalte; die Mathematiker kennen diese Multiplikation als Multiplikation von Matrizen. *Gesamtheiten werden wie Matrizen multipliziert.* Wir wollen für ein solches Produkt gelegentlich kurz xy schreiben. *Das Produkt ist i. allg. von der Reihenfolge der Faktoren abhängig*; xy ist i. allg. von yx verschieden. Mit $x(l, n) = x(n, l)^*$ und $y(l, n) = y(n, l)^*$ folgt i. allg. nicht $z(l, n) = z(n, l)^*$, viel-

mehr ist $z(l, n)$ konjugiert komplex zu dem Element (n, l), das bei Vertauschung der Faktoren entsteht. Die Eigenschaft

$$z(l, n) = z(n, l)^*,$$

die wir bei Gesamtheiten erwarten, die reellen klassischen Größen entsprechen, finden wir aber sicher bei den Bildungen $xy + yx$ und $i(xy - yx)$, wenn x und y diese Eigenschaft haben. Solche Bildungen werden darum vorzugsweise in der quantentheoretischen Beschreibung vorkommen.

Ehe wir in der allgemeinen Betrachtung fortfahren, wollen wir das Rechnen mit Gesamtheiten (Matrizen) etwas üben, indem wir die *Berechnung der Bewegung eines harmonischen Oszillators* in die Quantentheorie übertragen. Die klassische Bewegungsgleichung lautet

$$\ddot{x} = -\omega_0^2 x,$$

wo ω_0 (> 0) eine durch den Mechanismus gegebene Konstante ist. Durch Einsetzen der Fourierreihe (3) folgt entweder $x_\tau = 0$ oder

$$\omega = \omega_0, \qquad \tau = \pm 1,$$

also

$$x = x_1 e^{i\omega_0 t} + x_1^* e^{-i\omega_0 t}.$$

In der quantentheoretischen Rechnung differenzieren wir die Gesamtheit (5) zweimal nach t und setzen das Ergebnis gleich dem $-\omega_0^2$-fachen der Gesamtheit (5). Wir erhalten für das Element (n, l):

$$-\omega(n, l)^2\, x(n, l) = -\omega_0^2 x(n, l);$$

d. h. es ist entweder

$$\omega(n, l) = \pm\,\omega_0$$

oder

$$x(n, l) = 0.$$

Ordnen wir die Zahlen n so, daß solche nebeneinander kommen, zu denen ein nicht verschwindendes $x(n, l)$ gehört, so hat die Gesamtheit als von null verschiedene Elemente

$$x(n, n \pm 1)\, e^{\mp i\omega_0 t}.$$

Dabei haben wir die n so angeordnet, daß größeres n auch größere Energie bedeutet $[\omega(n, n \pm 1) = \mp \omega_0]$. Ausführlich geschrieben hat die Gesamtheit folgende Gestalt:

$$(14)\quad \begin{pmatrix} 0 & x(01)\,e^{-i\omega_0 t} & 0 & 0 & \dots \\ x(10)\,e^{i\omega_0 t} & 0 & x(12)\,e^{-i\omega_0 t} & 0 & \dots \\ 0 & x(21)\,e^{i\omega_0 t} & 0 & x(23)\,e^{-i\omega_0 t} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

Aus dieser Gesamtheit berechnen wir die Energie durch Übertragung der Rechnung

$$E = \frac{m}{2}\left(\dot{x}^2 + \omega_0{}^2 x^2\right);$$

wir finden in der klassischen Beschreibung [x_1 gemäß (3) eingeführt]:

$$E = 2\, m\omega_0{}^2\, |\, x_1\, |^2;$$

in der quantentheoretischen Beschreibung wird E durch die Gesamtheit ersetzt:

$$(15)\quad m\omega_0{}^2 \cdot \begin{pmatrix} x(01)\,x(10) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & x(10)\,x(01) + x(12)\,x(21) & 0 & \dots \\ 0 & 0 & x(21)\,x(12) + x(23)\,x(32) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

In den einzelnen Gesamtheiten für $\dot{x}^2$ und für $\omega_0{}^2 x^2$ stehen auch an den Stellen $(n,\ n \pm 2)$ nicht verschwindende Elemente (wie auch in den Fourierreihen bei $\tau = \pm 2$); sie heben sich aber beim Addieren fort. Der Energie E entspricht eine „Diagonalmatrix". Dies ist offensichtlich der Ausdruck dafür, daß die Energie auch in der Quantentheorie einen Sinn hat und zu einem Zustand n (nicht zu einem Übergang n, l) gehört. Das Amplitudenquadrat $|\, x_1\, |^2$ des klassischen Energieausdruckes ist durch das arithmetische Mittel $|\, x\,(n, n-1)\, |^2 + |\, x\,(n,\ n+1)\, |^2/2$ ersetzt. Zu einer vollständigen Berechnung der Amplituden reicht die bisherige Betrachtung noch nicht aus.

Wir gehen jetzt in der allgemeinen Überlegung weiter, indem wir den Ausdruck für die *Phasenausdehnung*

$$\oint p\, \mathrm{d}q = m \oint \dot{x}^2\, \mathrm{d}t$$

zu übertragen suchen. In der klassischen Beschreibung wird

$$\dot{x}^2 = -\sum_{\tau} e^{i\tau\omega t} \cdot \sum_{\sigma} \sigma\omega \cdot (\tau - \sigma)\, \omega \cdot x_\sigma x_{\tau-\sigma}\,.$$

Bei der Bildung des Integrals geben nur die Glieder mit $\tau = 0$ einen Beitrag. Da die Dauer eines Hin- und Herganges $2\pi/\omega$ ist, folgt

$$\frac{1}{2\pi}\oint p\,\mathrm{d}q = m\sum_{\tau}\tau^2\omega\,|\,x_\tau\,|^2. \tag{16}$$

Dieser Ausdruck läßt sich nicht in die Quantentheorie übertragen; wir können zwar $\tau\omega$ gemäß (8) übertragen, wir haben aber keine Übertragung für $\tau^2\omega$. *Die Phasenausdehnung $\oint p\,\mathrm{d}q$ ist im allgemeinen in der quantentheoretischen Beschreibung keine sinnvolle Größe.*

Gemäß (10) können wir aber die Ableitung der Phasenausdehnung übertragen. Der klassische Ausdruck (n stetig)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n}\,\frac{1}{2\pi}\oint p\,\mathrm{d}q = m\sum_{\tau}\tau\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n}\,(\tau\omega\,|\,x_\tau\,|^2)$$

ist zeitunabhängig. Bei der Übertragung geht er über in ein Diagonalglied einer Gesamtheit. Nach (10) wird $\tau\,\mathrm{d}/\mathrm{d}n$ durch eine Differenz und nach (8) wird $\tau\omega$ durch eine quantentheoretische Frequenz ersetzt. Man erhält so das Element:

$$m\sum_{\tau}[\omega\,(n+\tau,n)\,|\,x\,(n+\tau,n)\,|^2 - \omega\,(n,n-\tau)\,|\,x\,(n,n-\tau)\,|^2],$$

worin über alle τ ($\gtreqless 0$) zu summieren ist. Wegen (6) und (7) können wir dafür

$$-2\,m\sum_{\tau}\omega\,(n,n-\tau)\,|\,x\,(n,n-\tau)\,|^2$$

oder kürzer

$$-2\,m\sum_{k}\omega\,(n,k)\,|\,x\,(n,k)\,|^2 \tag{17}$$

schreiben. Der Ableitung der Phasenausdehnung nach n entspricht ein Element, das einem einzigen Zustand zukommt. *Das Korrespondenzprinzip können wir erfüllen, indem wir dieses Element gleich $\hbar$ setzen*:

$$-2\,m\sum_{k}\omega\,(n,k)\,|\,x\,(n,k)\,|^2 = \hbar \tag{18}$$

(Heisenbergsche Fassung). Es läßt sich eine Gesamtheit angeben, deren Diagonalglieder wie diese Elemente (17) lauten. Bilden wir nämlich die einer reellen Größe entsprechende

Gesamtheit $i(pq-qp)=im(\dot{x}x-x\dot{x})$, so erhalten wir als Element n, l

$$-m\sum_k \omega(n,k)\,x(n,k)\,x(k,l)-\omega(k,l)\,x(n,k)\,x(k,l)$$
$$=-m\sum_k [\omega(n,k)-\omega(k,l)]\,x(n,k)\,x(k,l).$$

Nach (18) sind die Diagonalelemente dieser Gesamtheit gleich $\hbar$ zu setzen; während über die Nichtdiagonalelemente noch nichts gesagt ist. Die einfachste Forderung, die (18) einschließt, ist die „*Vertauschungsregel*"

$$i(pq-qp)=\hbar, \tag{19}$$

worin wir unter $\hbar$ eine Gesamtheit verstehen, deren Diagonalelemente $\hbar$ und deren übrige Elemente null sind [dies ist die *Born-Jordan*sche Fassung von (18)].

Wir bringen jetzt die *Rechnung für den harmonischen Oszillator* zu Ende. Mit der Gesamtheit (14) erhält die Bedingung (18) die einfache Form

$$2\,m\omega_0\,[\,|\,x(n,n+1)\,|^2-|\,x(n,n-1)\,|^2]=\hbar. \tag{20}$$

Das ist eine Rekursionsformel für die Amplitudenquadrate. Da es einen tiefsten Zustand geben muß – wir nennen ihn $n=0$ – muß $x(0,-1)=0$ sein. Es folgt dann

$$2\,m\omega_0\,|\,x(0,1)\,|^2=\hbar$$
$$2\,m\omega_0\,|\,x(1,2)\,|^2=2\,\hbar$$
$$\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot$$
$$2\,m\omega_0\,|\,x(n-1,n)\,|^2=n\hbar. \tag{21}$$

Damit haben wir die Beträge der Amplituden. Durch Einsetzen in die Diagonalmatrix (15) erhalten wir dafür

$$\hbar\omega_0\cdot\begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 3/2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 5/2 & \dots \\ . & . & . & \dots \end{pmatrix},$$

d. h. die Energiewerte

$$E(n)=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0. \tag{22}$$

Die allgemeine Vorschrift der quantenmechanischen Behandlung eines Systems von einem Freiheitsgrad, das in

der klassischen Beschreibung periodische Bewegungen ausführt, lautet also, statt mit gewöhnlichen Größen $q, \dot{q}, p \ldots$ mit Gesamtheiten (in Matrixform) zu rechnen. *Die wesentliche Abweichung* dieses Rechnens von dem Rechnen mit gewöhnlichen Größen *besteht darin, daß es im Produkt auf die Reihenfolge der Faktoren ankommt.* Dadurch gewinnt man die Freiheit, die Größe

$$i(pq - qp),$$

die in der klassischen Rechnung null ist, festzusetzen. *Mit der Festsetzung*

$$i(pq - qp) = \hbar \tag{19}$$

erhält man eine Verschärfung des Korrespondenzprinzips, von der man erwarten kann, daß sie die richtige ist. Die Gleichung (19) verbietet, die Größen p, q anschaulich als Funktionen der Zeit vorzustellen. *In dem Maße aber, als $\hbar$ klein ist gegen die anderen vorkommenden Größen gleicher Dimension* (etwa gegen pq), *ist die klassische Beschreibung von der quantentheoretischen nicht unterschieden.*

Die Heisenbergsche Verschärfung ließ sich auf den Fall mehrerer Freiheitsgrade ausdehnen. Führte man die kanonischen Variabeln $q_1, q_2 \ldots p_1, p_2 \ldots$ ein, so hatte man

$$\left\{ \begin{array}{ll} i\,(p_l q_l - q_l p_l) = \hbar & \\ i\,(p_k q_l - q_l p_k) = 0 & (k \neq l) \\ i\,(p_k p_l - p_l p_k) = 0 & \\ i\,(q_k q_l - q_l q_k) = 0 & \end{array} \right. \tag{23}$$

zu setzen. Weiter zeigte sich, daß die Benutzung von Gesamtheiten der Form (5) nur eine spezielle Schreibweise der Theorie war. Man konnte irgendwelche ,,Größen" benutzen, wenn sie nur die Beziehungen (23) erfüllten.

Die Heisenbergsche Quantentheorie stellt eine Anweisung dar, die im Prinzip die Berechnung aller Eigenschaften eines quantentheoretischen Systems ermöglicht. Die Durchführung ist oft sehr mühsam, und in vielen Fällen führt die Schrödingergleichung, die wir in Abschnitt 49 kennen lernen werden, einfacher zum Ziel. Es gibt aber auch Fälle, wo die Heisenbergsche Fassung die Rechnung durchsichtiger macht.

Fünftes Kapitel

LICHTTEILCHEN

35. Comptoneffekt

Das Wirkungsquantum ist bei Vorgängen der Wechselwirkung von Licht und Materie entdeckt worden (beim Strahlungsgesetz, beim Photoeffekt und bei den Atomspektren). Seine Rolle ist aber nicht auf die Wechselwirkung beschränkt. Auch Strahlung allein zeigt Quantenerscheinungen; als Beispiel diene die im Strahlungsgesetz sichtbare mittlere Energie der elektromagnetischen Eigenschwingungen eines Hohlraums, die den Energiestufen $n h \nu$ entspricht; die Abweichungen vom klassischen Verhalten sind besonders groß, wenn ν/T groß ist. Auch Materie allein zeigt Quantenerscheinungen wie Größe oder Energie der Elektronenbahnen im Atom; als Beispiel sei an die Schätzung des Wasserstoffatomradius aus den beiden für die Bahn des einen Elektrons gültigen Gleichungen erinnert:

$$m a^3 \omega^2 = e^2 \quad \text{(klassisch, drittes Keplersches Gesetz)}$$
$$m a^2 \omega = \hbar \quad \text{(quantentheoretisch);}$$

aus den Gleichungen folgt:

$$a = \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

(Abschnitt 2).

Dieser Sachverhalt bedeutet, daß die Vorstellung der Strahlung als eines elektromagnetischen Feldes in ihrer anschaulichen Ausdeutung begrenzt anwendbar ist und daß die Vorstellung des Atoms als Rutherfordsches Modell in ihrer anschaulichen Ausdeutung ebenfalls begrenzt ist. Ein tieferes Verständnis ergibt sich, wenn man *neben dem Feld- oder Wellenbild des Lichtes ein Teilchenbild des Lichtes* einführt und *neben dem Teilchenbild der Materie ein Wellen- oder Feldbild der Materie.* Für die gegenseitige Abgrenzung wird die Größe h oder $\hbar$ maßgebend sein.

Besonders sind es die Vorgänge der Emission und Absorption von Licht, die die Begrenzung des anschaulichen Wellenbildes des Lichtes zeigen. Die Gleichung

$$h\nu = A + \frac{m}{2} v^2$$

für den Photoeffekt (Abschnitt 15), die Gleichung

$$h\nu = E_a - E_e$$

für die Spektrallinien (Abschnitt 20) und auch die Gleichung

$$eV = \frac{m}{2} v^2 = \sum h\nu \qquad eV = h\nu_{\max}$$

für das Bremsspektrum von Elektronen, die in einer Potentialdifferenz V beschleunigt und dann in Materie abgebremst werden (die Energie eines Elektrons wird i. allg. in mehrere $h\nu$ aufgeteilt), lassen sich in einfacher Weise mit folgender Vorstellung verstehen. *Strahlung ist aus Teilchen* (Korpuskeln) *bestimmter Energie zusammengesetzt*; die Energie entspricht der Frequenz gemäß der Gleichung

$$E = h\nu = \hbar\omega .$$

Wegen des Impulses der Strahlung (Wärmelehre, Abschnitt 61) muß auch den Teilchen ein Impuls vom Betrag

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar q$$

zugeschrieben werden, wo q die Zahl der Wellen auf 2π Längeneinheiten bedeutet. Führen wir den Wellenzahlvektor $\mathfrak{q}$ vom Betrag q und der Richtung des Lichtstrahles ein, so haben wir als *Beziehung zwischen den Teilcheneigenschaften* (E, $\mathfrak{p}$) *und den Welleneigenschaften* (ω, $\mathfrak{q}$) *des Lichtes* die beiden Gleichungen

$$E = \hbar\omega \qquad \mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{q} . \tag{1}$$

Der im Wellenbild gültigen Beziehung zwischen Frequenz und Wellenzahl

$$\frac{\omega^2}{c^2} - \mathfrak{q}^2 = 0$$

entspricht im Teilchenbild die Beziehung

$$\frac{E^2}{c^2} - \mathfrak{p}^2 = 0$$

zwischen Energie und Impuls.

Die Vorstellung der Lichtquanten oder Lichtteilchen mit den Beziehungen (1) ist von Einstein (1905) eingeführt worden. Sie erhielt eine Ausdehnung ihrer Gültigkeit durch die Entdeckung des *Comptoneffektes*. A. H. Compton fand (1923), daß bei der Streuung von Röntgenstrahlung an Materie mit leichtem Atomgewicht die Wellenlänge eine Vergrößerung erfährt, die von der Wellenlänge unabhängig ist und vom Ablenkungswinkel ϑ gemäß

$$\Delta\lambda = \text{const}\,(1 - \cos\vartheta) \tag{2}$$

abhängt.

Diese gemessene Änderung der Wellenlänge war genau die, die dem Energie- und Impulsverlust beim Stoß von Lichtteilchen auf freie Elektronen entsprach. Rechnen wir sie aus.

Nach dem Satz von der Erhaltung des Impulses bilden der Impuls $h\nu_0/c$ des ankommenden Lichtteilchens, der Impuls $h\nu/c$ des um den Winkel ϑ abgelenkten Lichtteilchens und der Impuls mv, den das vorher ruhend gedachte Elektron bekommt, ein Dreieck (Abb. 29), in dem

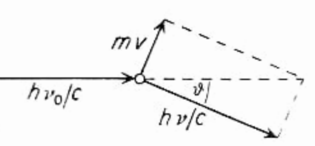


Abb. 29. Zum Comptoneffekt

$$m^2 v^2 = \frac{h^2}{c^2}\left(\nu_0{}^2 + \nu^2 - 2\,\nu_0\,\nu\cos\vartheta\right) \tag{3}$$

und für nicht zu große Änderungen $\nu_0 - \nu$:

$$m v^2 = \frac{2\,h^2}{m c^2}\,\nu_0\,\nu\,(1 - \cos\vartheta) \tag{4}$$

ist. Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie ist:

$$m v^2 = 2\,h\,(\nu_0 - \nu)\,. \tag{5}$$

Durch Vergleich von (4) und (5) erhalten wir für die Frequenzänderung:

$$\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0\,\nu} = \frac{h}{m c^2}(1 - \cos\vartheta) = \frac{2\,h}{m c^2}\sin^2\frac{\vartheta}{2} \tag{6}$$

und, wenn wir mittels

$$\Delta\lambda = \frac{c}{\nu} - \frac{c}{\nu_0} = \frac{c\,(\nu_0 - \nu)}{\nu\,\nu_0}$$

auf die Wellenlängenänderung umrechnen:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc}\,(1 - \cos\vartheta) = \frac{2h}{mc}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\,. \tag{7}$$

Der gemessene Faktor in (2) erwies sich gleich dem Faktor h/mc in (7). *Der Comptoneffekt ist das Zeichen der Streuung von Lichtteilchen an Elektronen, die als frei angesehen werden können.*

Bei den leichten Atomen sind die Elektronen so schwach gebunden, daß die Bindungsenergie gegenüber der beim Stoß übertragenen Energie $h\,(\nu_0 - \nu)$ nicht in Betracht kommt. Bei schwereren Atomen muß aber damit gerechnet werden, daß die Elektronen bei der Streuung auch am Atom haften bleiben können. Dann muß der Impuls Mv und die Energie $Mv^2/2$ übertragen werden; das gibt eine nicht meßbare Wellenlängenänderung (2) mit $\lambda_0 = h/Mc$, wo M die Atommasse ist. Tatsächlich ist bei schwereren Atomen neben der verschobenen Wellenlänge, die der Streuung an freien Elektronen entspricht, auch die unverschobene Wellenlänge gefunden worden. Auch verstehen wir, warum mit sichtbarem Licht die Wellenlängenverschiebung nicht auftritt: für sichtbares Licht können die Elektronen nicht als frei behandelt werden.

Auch in der klassischen Beschreibung mittels der Lichtwellen findet bei Streuung von Licht eine Übertragung von Impuls an die (frei gedachten) Elektronen statt. Diese weichen allmählich vor der Strahlung zurück und geben Anlaß zu einer Frequenzverminderung durch Dopplereffekt. Der Unterschied der Wirklichkeit von der klassischen Beschreibung tritt in lehrreicher Weise zutage, wenn man den Comptoneffekt als einen solchen Dopplereffekt deutet. Die Ablenkung um den Winkel ϑ kommt zustande, wenn ein Spiegel den Winkel $\vartheta/2$ mit der Richtung des einfallenden Lichtes hat. Weicht er mit der Geschwindigkeit u (senkrecht zu seiner Ebene gerechnet) zurück, so wird aus der ein-

fallenden Frequenz ν_0 die durch Dopplereffekt (Wärmelehre, Abschnitt 63) veränderte Frequenz

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{2u}{c} \sin \frac{\vartheta}{2}\right)$$

($u \ll c$ vorausgesetzt). Beim Comptoneffekt zeigt sich nach (6)

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{2h\nu}{mc^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}\right),$$

das entspricht dem Dopplereffekt mit

$$u = \frac{h\nu}{mc} \sin \frac{\vartheta}{2}\,; \tag{8}$$

diese Geschwindigkeit ist aber $v/2$, die halbe Geschwindigkeit des Elektrons (wie aus Abb. 29 hervorgeht). *Der Comptoneffekt läßt sich auffassen als Dopplereffekt an Teilchen, deren Geschwindigkeit das arithmetische Mittel der wirklichen Anfangs- und Endgeschwindigkeit ist.* Da versagt natürlich die klassische Beschreibung mit Lichtwellen; wir bemerken aber eine Korrespondenz zwischen dieser klassischen Beschreibung und der Wirklichkeit.

Bei der Ableitung der Formel (7) haben wir die nichtrelativistischen (also für kleine v/c gültigen) Ausdrücke für Impuls und Energie eines bewegten Materieteilchens benutzt und während der Rechnung mv als klein gegen $h\nu/c$ angesehen. Die Formel (7) läßt sich streng ableiten, wenn man für Impuls und Energie eines Materieteilchens die Ausdrücke

$$p = \frac{mv}{\sqrt{1-\beta^2}} \qquad E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \qquad \beta = \frac{v}{c} \tag{9}$$

der Relativitätstheorie einsetzt (vgl. Abschnitt 46).

Der Impulssatz liefert jetzt:

$$\begin{aligned} m^2 c^2 \frac{\beta^2}{1-\beta^2} &= \frac{h^2}{c^2} \left({\nu_0}^2 + \nu^2 - 2\,\nu_0 \nu \cos \vartheta\right) \\ &= \frac{h^2}{c^2} \left[(\nu_0 - \nu)^2 + 2\,\nu_0 \nu\,(1 - \cos \vartheta)\right] \end{aligned} \tag{10}$$

und der Energiesatz:

$$\frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = mc^2 + h\,(\nu_0 - \nu)\,.$$

Aus dem Energiesatz errechnen wir durch Quadrieren

$$\frac{m^2 c^2}{1-\beta^2} = m^2 c^2 \left[1 + \frac{h}{m c^2}(\nu_0 - \nu)\right]^2$$

und damit

$$(11) \quad m^2 c^2 \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = m^2 c^2 \left(\frac{1}{1-\beta^2} - 1\right) = 2\, h m (\nu_0 - \nu) + \frac{h^2}{c^2}(\nu_0 - \nu)^2 .$$

Der Vergleich der Ausdrücke (10) des Impulssatzes und (11) des Energiesatzes führt auf die Formel (6), aus der wie früher (7) folgt.

36. Strahlungsformeln

Wir müssen annehmen, daß das Licht in irgendeiner Weise ein Wellenvorgang ist, sonst könnten wir die Interferenzerscheinungen nicht verstehen; wir müssen aber auch annehmen, daß es aus Lichtteilchen besteht. Auch die Strahlungsformel für $\mathfrak{u}(\nu, T)$, die die Verteilung der Energie in einem von Strahlung erfüllten Hohlraum auf die einzelnen Frequenzen ν angibt (Abschnitt 9), deutet, wie wir jetzt sehen werden, darauf hin.

Die Vorstellung der *Lichtwellen* führt zur Vorstellung der Eigenschwingungen des Hohlraums. Ihre Anzahl im Bereich $\mathrm{d}\nu$ für das Hohlraumvolumen V ist (Wärmelehre, Abschnitt 65)

$$(1) \qquad \mathfrak{Z}\,\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 \,\mathrm{d}\nu ;$$

da bei der Temperatur T jede Eigenschwingung im Mittel die Energie kT hat, ergibt sich die „*Rayleighsche Strahlungsformel*":

$$(2) \qquad \mathfrak{u} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k T .$$

Wir wollen jetzt aus der Vorstellung der Lichtteilchen die Strahlungsformel ableiten. Dazu berechnen wir zunächst die Zahl der Fälle für ein Teilchen, die zum Frequenzbereich $\mathrm{d}\nu$ gehören. Da Teilchenimpuls p und Frequenz ν eindeutig zusammenhängen, haben wir die zu $\mathrm{d}p$ gehörige Phasenausdehnung

$$\mathrm{d}\Phi = 2\, V \cdot 4\,\pi p^2 \,\mathrm{d}p$$

(den Faktor 2 haben wir wegen der beiden Polarisationsmöglichkeiten zugefügt) mittels

$$p = \frac{h\nu}{c}$$

durch $d\nu$ auszudrücken:

(3) $$d\Phi = \frac{8\pi h^3}{c^3} V \nu^2 \, d\nu \, .$$

Die gesuchte Zahl der Fälle wird also, wenn wir als naheliegende Einheit des Phasenraumes für die Zählung der Fälle die Größe h^3 annehmen:

(4) $$g = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 \, d\nu \, .$$

Die in der Strahlungsformel auszudrückende Verteilung der Energie auf die Frequenzen ist jetzt eine Verteilung der Lichtteilchen auf Kästen verschiedener durch (4) gegebener Größe. Eine Verteilung mit den Teilchenzahlen $N_1, N_2 \ldots$ in diesen Kästen hat bei der anschaulichen Abzählung das Gewicht:

$$W = \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} \ldots N!}{N_1! \, N_2! \ldots}$$

und bei Beachtung der Ununterscheidbarkeit der Teilchen (Wärmelehre, Abschnitt 52) das Gewicht

$$W = \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} \ldots}{N_1! \, N_2! \ldots} \, .$$

Mit der Stirlingschen Formel

$$\ln n! = n \ln n - n + \ldots$$

wird dann

(5) $$\ln W = \sum_l (N_l \ln g_l - N_l \ln N_l + N_l) \, .$$

Die Gesamtzahl N der Lichtteilchen tritt in diesem Ausdruck nicht auf.

Wir berechnen jetzt die wahrscheinlichste Verteilung der Lichtteilchen auf die Frequenzbereiche (Kästen). Dabei haben wir die Gesamtenergie als gegeben anzusehen; wir drücken sie als

(6) $$E = \sum_l N_l \, \varepsilon_l$$

durch die zu den Frequenzen gehörigen Energien ε_l $(= h\nu)$ der einzelnen Teilchen aus. Die Gesamtzahl der Lichtteilchen können wir nicht als gegeben ansehen, dadurch wird die Rechnung ein wenig anders als bei früheren Berechnungen wahrscheinlichster Verteilungen (Wärmelehre, Abschnitt 47). Bei Variation der Verteilung wird nach (5)

$$\delta \ln W = \sum_l \delta N_l (\ln g_l - \ln N_l),$$

nach (6)

$$\delta E = \sum_l \delta N_l \cdot \varepsilon_l .$$

Mit der Lagrangeschen Methode, ein Maximum mit Nebenbedingung zu berechnen, indem man die Koeffizienten von

$$\delta (\ln W - \beta E) = \sum_l \delta N_l (\ln g_l - \ln N_l - \beta \varepsilon_l)$$

Null setzt, erhält man für die wahrscheinlichste Verteilung

$$N_l = g_l \, e^{-\beta \varepsilon_l} . \tag{7}$$

Der Parameter β hängt dabei von der gegebenen Gesamtenergie E ab. Da für die wahrscheinlichste Verteilung nach (5) und (7)

$$\ln W = \sum_l N_l \left(-\ln \frac{N_l}{g_l} + 1 \right) = \sum N_l (\beta \varepsilon_l + 1) = \beta E + \sum_l N_l$$

und so

$$\mathrm{d} \ln W = E \, \mathrm{d}\beta + \beta \, \mathrm{d}E - \sum_l \varepsilon_l N_l \, \mathrm{d}\beta = \beta \, \mathrm{d}E$$

$$\beta = \frac{\mathrm{d} \ln W}{\mathrm{d}E}$$

ist, hat nach einem allgemeinen Satz der statistischen Thermodynamik $(\mathrm{d} \ln W / \mathrm{d}E = 1/kT)$ β auch hier die Bedeutung $1/kT$. Im Frequenzbereich $\mathrm{d}\nu$ gibt es also nach (4) und (7)

$$\frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \, \mathrm{d}\nu$$

Lichtquanten, und die zu $\mathrm{d}\nu$ gehörige Energie wird

$$V \mathfrak{u} \, \mathrm{d}\nu = V \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \, \mathrm{d}\nu .$$

Die Vorstellung der *Lichtteilchen* führt also auf die „*Wiensche Strahlungsformel*":

$$u = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{8}$$

Wir erinnern uns dabei daran, daß wir das Wirkungsquantum h bei der Bemessung der Einheit der Phasenausdehnung benutzt haben; eine andere Einheit hätte einen anderen Faktor in u gegeben; eine Festlegung der Gesamtzahl der Lichtquanten hätte einen unbestimmten Faktor gegeben.

Die Überlegungen zeigen uns, daß weder die Vorstellung der Lichtwellen, noch die der Lichtteilchen die genau richtige Energieverteilung, die die der Planckschen Formel ist, ergibt.

37. Energieschwankungen

Das Verhältnis der Wellenvorstellung und der Teilchenvorstellung zu der Verteilung der Strahlungsenergie auf die Frequenzen läßt sich (nach *P. Ehrenfest*) durch Betrachtung der Schwankungen dieser Energieverteilung noch etwas besser verstehen. Schwankungen sind öfter als Kriterium für eine atomistische Struktur angesehen worden (es gibt Bestimmungen der Loschmidtschen Zahl mit Hilfe der Dichteschwankungen in der Atmosphäre), und es liegt nahe, die Schwankungen in der Strahlung als Ausdruck einer nicht kontinuierlichen Verteilung der Energie, sei es in diskreten Teilchen, sei es in diskreten Eigenschwingungen, anzusehen.

Den Begriff der Schwankungen machen wir uns wie früher (Wärmelehre, Abschnitt 45) an der Verteilung von N Teilchen auf zwei Teilgebiete klar, von denen eines den Anteil p, das andere den Anteil $1-p$ des gleichmäßig beschaffenen Gesamtgebietes ausmacht. Das Gewicht der Verteilung, bei der z Teilchen im ersten, $N-z$ Teilchen im zweiten Teilgebiet sind, ist bis auf einen konstanten Faktor

$$W \sim p^z (1-p)^{N-z} \binom{N}{z}, \tag{1}$$

in der wahrscheinlichsten Verteilung ist $z = pN$ (der Gleich-

verteilung entsprechend); auch für den Mittelwert von z ergibt sich

$$\bar{z} = pN.$$

Der Mittelwert des Quadrates der „Schwankung“ $(z-\bar{z})$ berechnet sich zu

$$\overline{(z-\bar{z})^2} = p\,(1-p)\,N = \frac{\bar{z}\,(N-\bar{z})}{N}, \tag{2}$$

bei kleinem p zu

$$\overline{(z-\bar{z})^2} = \bar{z},$$

der Mittelwert des Quadrates der relativen Schwankung bei kleinem p zu

$$\frac{\overline{(z-\bar{z})^2}}{\bar{z}^2} = \frac{1}{\bar{z}}. \tag{3}$$

Wenn man das Gewicht einer Verteilung mit der Schwankung x durch eine Fehlerfunktion

$$W \sim e^{-\frac{x^2}{2b^2}} \tag{4}$$

darstellen kann, ist das mittlere Schwankungsquadrat

$$\overline{x^2} = b^2.$$

Die Näherung (4) bedeutet, daß man $\ln W$, also eine Funktion, die bei $x=0$ ein scharfes Maximum hat und beiderseits von $x=0$ gegen $-\infty$ geht, in eine Taylorreihe entwickelt und nach dem quadratischen Gliede abbricht:

$$\ln W = \ln W(0) + \frac{x^2}{2}\,\frac{d^2 \ln W}{d\,x^2}$$

$$W = W(0)\,e^{\frac{x^2}{2}\frac{d^2 \ln W}{d\,x^2}},$$

wo die zweite Ableitung an der Stelle $x=0$ zu bilden ist. Das mittlere Schwankungsquadrat kann also mittels der Beziehung

$$\overline{x^2} = -\frac{1}{\frac{d^2 \ln W}{d\,x^2}} \tag{5}$$

berechnet werden [zur Übung berechne der Leser den Wert (2) aus der Funktion (1) mit dieser Formel]. Da $\ln W$ gemäß

$$S = k \ln W$$

mit der Entropie zusammenhängt, erlaubt eine Kenntnis der thermodynamischen Größen die Ausrechnung der Schwankungen.

Auf dieser Grundlage berechnen wir die Schwankungen der Energie in einem Volumen V und einem Frequenzintervall $\mathrm{d}\nu$ für die verschiedenen Strahlungsformeln. Wir denken uns $V\,\mathrm{d}\nu$ als Teilsystem eines großen Gesamtsystems. Die Gesamtenergie E verteilt sich als

$$E = E_1 + E_2$$

auf die Teilsysteme, $\bar{E}_1$ und $\bar{E}_2$ seien die Mittelwerte dieser Energieanteile. Das Gewicht der Verteilung mit den Energien E_1 und E_2 wird genähert

$$W = W(\bar{E}_1)\, e^{\frac{(E_1 - \bar{E}_1)^2}{2k} \frac{\mathrm{d}^2 S}{\mathrm{d} E_1^2}}$$

und das mittlere Schwankungsquadrat

$$\overline{(E_1 - \bar{E}_1)^2} = -\frac{k}{\dfrac{\mathrm{d}^2 S}{\mathrm{d} E_1^2}}\,.$$

Zerlegen wir die Entropie in die Entropien der Teilsysteme

$$S = S_1 + S_2\,,$$

so wird

$$\overline{(E_1 - \bar{E}_1)^2} = -\frac{k}{\dfrac{\mathrm{d}^2 S_1}{\mathrm{d} E_1^2} + \dfrac{\mathrm{d}^2 S_2}{\mathrm{d} E_2^2}}\,.$$

Beachten wir, daß die erste Ableitung $\mathrm{d}S/\mathrm{d}E$ durch die Temperatur ausgedrückt werden kann

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = \frac{1}{T}\,,$$

so folgt

$$\overline{(E_1 - \bar{E}_1)^2} = \frac{k T^2}{\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}E_1} + \dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}E_2}}\,;$$

die Ableitungen sind an der Stelle der Mittelwerte $\bar{E}_1$, $\bar{E}_2$ zu bilden. Wenn das eine Teilsystem klein ist ($\bar{E}_1 \ll \bar{E}_2$), können wir uns auf

$$\overline{(E-\bar{E}_1)^2} = k\,T^2 \frac{\mathrm{d}\,\bar{E}_1}{\mathrm{d}\,T} \tag{6}$$

beschränken. Bei der Anwendung auf die Strahlung wird

$$\bar{E}_1 = V\,\mathfrak{u}\,\mathrm{d}\,\nu,$$

also das mittlere relative Schwankungsquadrat

$$\sigma = \frac{\overline{(E-\bar{E}_1)^2}}{\bar{E}_1^{\,2}} = \frac{k\,T^2}{V\,\mathfrak{u}^2\,\mathrm{d}\nu}\,\frac{\partial\,\mathfrak{u}}{\partial\,T}. \tag{7}$$

Mit der Rayleighschen Strahlungsformel

$$\mathfrak{u} = \frac{8\,\pi}{c^3}\,\nu^2 k\,T \tag{8}$$

erhalten wir mit (7):

$$\sigma = \frac{k\,T}{V\,\mathfrak{u}\,\mathrm{d}\,\nu} = \frac{c^3}{8\,\pi\,V\,\nu^2\,\mathrm{d}\,\nu} = \frac{1}{\mathfrak{Z}}, \tag{9}$$

wo $\mathfrak{Z}$ die Anzahl der Eigenschwingungen im Intervall $\mathrm{d}\,\nu$ und im Volumen V ist. Die relativen Energieschwankungen sind verständlicherweise um so kleiner, je mehr Eigenschwingungen in dem betrachteten Gebiet liegen. Die Strahlungsformel (8) entspricht einer anschaulichen Wellenvorstellung, und (9) gibt die auf Grund der Wellennatur zu erwartenden Schwankungen. Die Wiensche Strahlungsformel

$$\mathfrak{u} = \frac{8\,\pi}{c^3}\,h\,\nu^3 e^{-\frac{h\,\nu}{k\,T}} \tag{10}$$

liefert nach (7):

$$\sigma = \frac{h\,\nu}{V\,\mathfrak{u}\,\mathrm{d}\,\nu} = \frac{1}{\mathfrak{Q}}, \tag{11}$$

wo $\mathfrak{Q}$ die Anzahl der Lichtteilchen im Bereiche $V\,\mathrm{d}\,\nu$ ist. Dies entspricht der Teilchenvorstellung. Die Energieschwankung rührt her von der Schwankung der Teilchenzahl gemäß (3). *Nach der Rayleighschen Strahlungsformel sind die Energieschwankungen durch die Zahl der Eigenschwingungen des*

Hohlraumes bestimmt, nach der Wienschen Strahlungsformel durch die Zahl der Lichtteilchen.

Die der Erfahrung entsprechende Plancksche Strahlungsformel wird für niedrige Frequenzen durch die Rayleighsche, für hohe Frequenzen durch die Wiensche Formel angenähert. Wir erwarten darum, in den Schwankungen, die der Planckschen Formel entsprechen, etwas vom Wellenbild und etwas vom Teilchenbild des Lichtes wiederzufinden. Mit

$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{12}$$

wird gemäß (7):

$$\sigma = \frac{c^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{8\pi V \nu^2 \mathrm{d}\nu} .$$

Durch eine Zerlegung dieses Ausdrucks können wir die Zahl der Eigenschwingungen und die Zahl der Lichtteilchen einführen. Es ist:

$$\sigma = \frac{c^3}{8\pi V \nu^2 \mathrm{d}\nu} + \frac{c^3 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}{8\pi V \nu^2 \mathrm{d}\nu} = \frac{1}{\mathfrak{Z}} + \frac{1}{\mathfrak{Q}} .$$

In den Schwankungen, die der Planckschen Strahlungsformel entsprechen und die wir als die wirklich auftretenden Schwankungen ansehen müssen, *zeigen sich nebeneinander die Lichtwellen und die Lichtteilchen.* Und zwar ist es nicht etwa so, daß ein Teil der Energie in den Wellen, der andere Teil in den Teilchen sitzt, vielmehr ist $1/\mathfrak{Z}$ die Schwankung, die auftritt, wenn alle Energie in der Wellenbewegung besteht, und $1/\mathfrak{Q}$, die Schwankung, die auftritt, wenn alle Energie in den Lichtteilchen ist. *Wellennatur und Teilchennatur des Lichtes treten in einer unanschaulichen Weise gekoppelt auf.*

Bei niedrigen Frequenzen ist $\mathfrak{Z}$ klein und $\mathfrak{Q}$ groß; für die Schwankungen ist die Zahl der Eigenschwingungen bestimmend; daß es in irgendeinem Sinne auch Lichtteilchen gibt, schränkt hier die Verwendung des Wellenbildes nicht ein. Bei hohen Frequenzen ist $\mathfrak{Z}$ groß und $\mathfrak{Q}$ klein; für die Schwankungen ist die Zahl der Lichtteilchen bestimmend; daß es in irgendeinem Sinne auch Wellen gibt, schränkt hier die Verwendung des Teilchenbildes nicht ein.

38. Bosestatistik

Die Rayleighsche und die Wiensche Strahlungsformel konnten wir je aus einer anschaulichen Vorstellung ableiten. Von der anschaulichen Wellenvorstellung her gelangt man zu der richtigen, Planckschen Strahlungsformel durch eine unanschauliche Abänderung, nämlich, indem man die Eigenschwingungen des Hohlraums der Quantentheorie unterwirft und für sie nur die Energien $nh\nu$ zuläßt. Wie *S. N. Bose* (1924) gezeigt hat, kann man auch *von der Lichtteilchenvorstellung* (mit der Wienschen Formel) *aus zu der Planckschen Strahlungsformel* gelangen *mittels einer unanschaulichen Abänderung, der ,,Bose-Statistik*''.

Im Abschnitt 36 hatten wir die Lichtteilchen einer klassischen Statistik unterworfen. Der Phasenraum wurde in gleich große Bezirke (Kästen) eingeteilt, und ein Fall war dadurch bestimmt, daß das erste Teilchen in einem bestimmten Kasten war, daß das zweite Teilchen in einem bestimmten Kasten war, usw. Das Gewicht einer Verteilung war die Zahl der Fälle, mit denen sie sich herstellen ließ. Die Ununterscheidbarkeit der Teilchen wurde so berücksichtigt, daß von den zunächst unterschiedenen Fällen alle die als ein Fall gezählt wurden, die durch Permutation der Teilchen auseinander hervorgingen. Bei dieser Permutation mußte alles übrige gleichbleiben, insbesondere die Stellen im Phasenraum. Da die klassische Beschreibung keine naturgegebene Größe der Kästen kennt, wurden Zustände nur dann als gleicher Fall angesehen, wenn sie bei völlig gleichen Stellen im Phasenraum durch Permutation der Teilchen auseinander hervorgingen. Da in der unserer Anschauung entsprechenden klassischen Theorie angenommen wurde, daß die Stellen genau bestimmbar wären, war das die einzig folgerichtige Methode der Bestimmung von Gewichten.

In der Quantentheorie spielt aber h^3 nicht nur die Rolle einer Einheit der Phasenausdehnung, sondern innerhalb der Gebiete h^3 können wir anscheinend nicht in der anschaulichen Weise Stellen unterscheiden. Die eben geschilderte Art, Fälle abzuzählen, ist dann nicht mehr folgerichtig. Richtiger

erscheint es vielmehr, Zellen der Größe h^3 als letzte Elemente des Phasenraumes eines Teilchens anzusehen und solche Zustände zu einem Fall zusammenzufassen, die durch Permutation der Teilchen auseinander hervorgehen, wenn im übrigen nichts geändert wird. Dabei werden aber jetzt innerhalb der Kästen h^3 keine Stellen unterschieden. Wollten wir jetzt die Verteilungen betrachten, bei denen N_1, $N_2 \ldots$ Teilchen im ersten, zweiten ... Elementarkasten (h^3) sind, so kämen wir nicht weiter, da jede dieser Verteilungen das Gewicht 1 hätte. Eine Zusammenfassung vieler elementarer Kästen zu gröberen Kästen und Betrachtung der Besetzungszahlen N_1, $N_2 \ldots$ dieser führte zu unübersichtlichen Rechnungen. Bose hat daher in anderer Weise Verteilungen definiert.

Eine bestimmte Verteilung von gleichen Teilchen auf z_ν elementare Kästen einer ν-ten Art wird dadurch gekennzeichnet, daß $z_{\nu 0}$ Kästen kein Teilchen, $z_{\nu 1}$ Kästen genau ein Teilchen, allgemein $z_{\nu n}$ Kästen genau n Teilchen enthalten. Dabei ist natürlich

$$\sum_n z_{\nu n} = z_\nu . \tag{1}$$

Die Zahl der Fälle, die zu einer solchen Verteilung $z_{\nu 0}, z_{\nu 1} \ldots$ gehören ist dann

$$W = \frac{z_\nu !}{z_{\nu 0}!\, z_{\nu 1}! \ldots} ;$$

denn man erhält alle Fälle, indem man zunächst alle Kästen permutiert, dann aber beachtet, daß man durch Permutation von Kästen mit gleicher Anzahl n keinen neuen Fall bekommt. Nehmen wir jetzt verschiedene Arten ν an, so wird das Gewicht einer Verteilung

$$W = \frac{z_1!}{z_{10}!\, z_{11}! \ldots} \cdot \frac{z_2!}{z_{20}!\, z_{21}! \ldots}$$

und damit

$$\ln W = \sum_\nu z_\nu \ln z_\nu - \sum_{\nu, n} z_{\nu n} \ln z_{\nu n} . \tag{2}$$

Wir suchen jetzt die wahrscheinlichste dieser Verteilungen,

indem wir das Maximum von (2) aufsuchen mit den Nebenbedingungen (1) und

$$E = \sum_{\nu, n} n\, \varepsilon_\nu z_{\nu n}. \tag{3}$$

Bei Variation der Verteilung (der $z_{\nu n}$ um $\delta z_{\nu n}$) wird:

$$\delta \ln W = \sum_{\nu, n} \delta z_{\nu n} (-\ln z_{\nu n})$$

$$\delta E = \sum_{\nu, n} \delta z_{\nu n} \cdot n\, \varepsilon_\nu$$

$$\delta z_\nu = \sum_n \delta z_{\nu n}.$$

Da E und z_ν vorgegeben sind, ist nach dem Lagrangeschen Verfahren

$$-\ln z_{\nu n} + \alpha_\nu - \beta n\, \varepsilon_\nu = 0$$

zu setzen. So erhalten wir als wahrscheinlichste Verteilung

$$z_{\nu n} = A_\nu e^{-\beta n \varepsilon_\nu}. \tag{4}$$

Bestimmen wir A_ν aus der Bedingung (1), so wird

$$z_\nu = A_\nu \sum_n e^{-\beta \varepsilon_\nu \cdot n} = \frac{A_\nu}{1 - e^{-\beta \varepsilon_\nu}} \tag{5}$$

und damit

$$z_{\nu n} = z_\nu \left(1 - e^{-\beta \varepsilon_\nu}\right) e^{-\beta n \varepsilon_\nu}.$$

Die in den Kästen der Art ν enthaltene Energie wird dann:

$$E_\nu = \sum_n n\, \varepsilon_\nu z_{\nu n} = z_\nu \varepsilon_\nu \left(1 - e^{-\beta \varepsilon_\nu}\right) \cdot \sum_n n e^{-\beta \varepsilon_\nu \cdot n}.$$

Unendliche Reihen $\sum_n n x^n$ können wir berechnen:

$$\sum_n n x^n = x \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \sum x^n = \frac{x}{(1-x)^2};$$

so wird

$$E_\nu = z_\nu \varepsilon_\nu \frac{e^{-\beta \varepsilon_\nu}}{1 - e^{-\beta \varepsilon_\nu}} = \frac{z_\nu \varepsilon_\nu}{e^{\beta \varepsilon_\nu} - 1}. \tag{6}$$

Die Bedeutung von β erfahren wir wieder, indem wir $\ln W$

für die wahrscheinlichste Verteilung ausrechnen. Durch Einsetzen von (4) in (2) erhalten wir:

$$\ln W = \ldots - \sum_{\nu, n} z_{\nu n} \ln A_\nu + \sum_{\nu, n} z_{\nu n} \beta n \varepsilon_\nu$$
$$= \ldots - \sum_\nu z_\nu \ln A_\nu + \beta E$$

unter Weglassung von Gliedern, die von E unabhängig sind. Nach (5) wird jetzt

$$\ln W = \sum_\nu (z_\nu \ln \sum_n e^{-\beta n \varepsilon_\nu}) + \beta E$$

$$\mathrm{d} \ln W = -\sum_\nu z_\nu \frac{\sum_n n \varepsilon_\nu e^{-\beta n \varepsilon_\nu}}{\sum_n e^{-\beta n \varepsilon_\nu}} \mathrm{d}\beta + E \mathrm{d}\beta + \beta \mathrm{d}E$$
$$= -E \mathrm{d}\beta + E \mathrm{d}\beta + \beta \mathrm{d}E = \beta \mathrm{d}E;$$

β ist also auch hier gleich $1/kT$.

Bei der Anwendung auf die Lichtquanten gehören diejenigen Kästen zur ν-ten Art, die im Frequenzbereich $(\nu, \nu + \mathrm{d}\nu)$ liegen. Entsprechend der Phasenausdehnung (Abschnitt 36) sind es

$$z_\nu = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 \mathrm{d}\nu$$

Kästen; die zugehörige Energie ε_ν ist

$$\varepsilon_\nu = h\nu .$$

So folgt aus (6)

$$V \mathfrak{u} \, \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi}{c^3} V \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \mathrm{d}\nu$$

und damit die Plancksche Strahlungsformel:

$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} .$$

Es sieht so aus, als könnte man zur richtigen, quantentheoretischen Beschreibung der Strahlung auf zwei Wegen gelangen, vom Wellenbild her durch eine unanschauliche Abänderung und vom Teilchenbild her durch eine unanschauliche Abänderung.

Sechstes Kapitel

MATERIEWELLEN

39. Grundlage

Es gibt Erfahrungen am Licht, die auf die Wellennatur hindeuten (Beugung und Interferenz); es gibt andere Erfahrungen, die mit einem Teilchenbild des Lichtes am besten beschrieben werden (energetische Seite der Emission und Absorption, Streuung an Elektronen). Beide Vorstellungen kommen, vollständig anschaulich durchgeführt, miteinander in Widerspruch. Auch bei der Materie führt die anschauliche Durchführung des Rutherfordschen Modelles zu Widersprüchen. Bei dieser Sachlage kam (1924) *L. de Broglie* auf den Gedanken, neben dem „*Teilchenbild*" der Materie, zu dem das Rutherfordsche Atommodell gehört, ein „*Wellenbild*" dér Materie einzuführen. Er hoffte, durch Gegenüberstellung beider Bilder die Quantenerscheinungen an der Materie besser zu verstehen, als es die bisherige Betrachtung auf Grund des Teilchenbildes erlaubte, in Analogie zu den Verhältnissen beim Licht, wo die Betrachtung des Teilchenbildes manche Erfahrung besser verstehen half, als die Betrachtung des Wellenbildes allein. Insbesondere war es der Umstand, daß bei atomaren Systemen statt der klassisch zu erwartenden, eine stetige Menge bildenden Zustände nur bestimmte diskrete Zustände existierten, der den Vergleich mit den diskreten Eigenschwingungen eines Kontinuums nahelegte. De Broglie hoffte mit seinem Wellenbild der Materie die stationären Zustände als Eigenschwingungen, also stehende Wellen, einer Materie zu verstehen.

De Broglie gab auf Grund rein theoretischer Gesichtspunkte Gleichungen für die Materiewellen an. Die entscheidenden Erfahrungen, die ein Wellenbild beweisen, sind aber die Erscheinungen der Beugung und der Interferenz. Kurze Zeit nach der Aufstellung der Theorie durch de Broglie wurden solche Erscheinungen experimentell gefunden, und es wurde möglich, Wellenlängen zu messen. Insbesondere konnte man

mittels Kathodenstrahlen, die man durch Materie hindurchschickte, Interferenzerscheinungen herstellen, die den Erscheinungen beim Durchschicken von Röntgenlicht sehr ähnlich waren.

Wir können (um nicht ganz spekulativ vorzugehen) diese *Experimente als Grundlage* nehmen, insbesondere auch die experimentelle Tatsache, daß die Wellenzahl und die Geschwindigkeit des Kathodenstrahles einander proportional sind. Diese Beziehung ist in einem mittleren Geschwindigkeitsbereich gut gesichert. Abweichungen bei niedrigen Geschwindigkeiten sind dadurch aufgeklärt worden, daß dann die besonderen Eigenschaften des Kristallgitters, mit dem die Wellenzahlen gemessen wurden, ins Gewicht fallen. Bei unserer allgemeinen Untersuchung können wir die Proportionalität als Idealfall für niedrige und mittlere Geschwindigkeiten ansehen. Abweichungen anderer Art, die auftreten, wenn die Geschwindigkeit des Kathodenstrahls vergleichbar wird mit der Lichtgeschwindigkeit, hängen mit der Relativitätstheorie zusammen. Davon sehen wir zunächst ab.

Einheitlich zusammengesetzte und homogene Materie in (nach Richtung und Geschwindigkeit) gleichmäßiger Strömung – z. B. ein Kathodenstrahl – wollen wir durch eine Wellenformel

$$\psi = a \cos 2\pi(-\nu t + \mathfrak{k}\mathfrak{r})$$

oder

$$\psi = a \cos(-\omega t + \mathfrak{q}\mathfrak{r}) \tag{1}$$

oder auch

$$\psi = a e^{-i\omega t + i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}$$

beschreiben. Darin ist $\mathfrak{q}$ (wie $\mathfrak{k}$) durch Interferenzversuche meßbar. Die physikalische Bedeutung von ψ lassen wir offen (wie man z. B. in der Optik Interferenzerscheinungen behandeln kann, ohne die eigentliche Natur des Lichtes zu kennen); nur möchten wir annehmen, daß die Intensität der Materieströmung irgendwie durch ψ^2 (bei komplexer Schreibweise durch $\psi^*\psi$) gegeben ist. Ebenso lassen wir offen, ob wir nicht bei genauerer Betrachtung statt der einen skalaren Größe ψ etwas geometrisch Reichhaltigeres setzen müssen (so

wie man in der Optik manche Interferenz- und Beugungserscheinungen mit einer skalaren Größe ψ behandeln kann, für die Polarisationserscheinungen dann aber einen Vektor an Stelle von ψ braucht).

Den experimentellen Zusammenhang des Wellenzahlvektors $\mathfrak{q}$ mit der Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ der Materie können wir nur verwerten, wenn wir an unserer Welle die Strömungsgeschwindigkeit feststellen können. Bei einer unendlich ausgedehnten idealen Welle, wie sie (1) darstellt, geht das nicht; der Vorgang muß mindestens eine orts- (und damit zeit-) abhängige Amplitude haben. Wir betrachten darum statt der idealen Welle (1) eine allgemeinere oder zusammengesetzte Welle oder „Wellengruppe"

$$\psi = \sum_{\mathfrak{q}} a_{\mathfrak{q}} \cos\left(-\omega_{\mathfrak{q}} t + \mathfrak{q}\mathfrak{x} + \alpha_{\mathfrak{q}}\right). \tag{2}$$

In dieser Form können wir z. B. eine Welle darstellen, die örtlich begrenzte Ausdehnung hat. Eine scharfe Wellenzahl hat nur der Vorgang (1), der völlig gleichförmig unendliche Ausdehnung hat. Eine örtlich begrenzte Welle hat eine unscharfe Wellenzahl; das „Wellenzahlband" ist umso breiter, je kürzer der Wellenzug ist. *Der Ort einer Wellengruppe und die Wellenzahl können nicht gleichzeitig scharfe Werte haben. Je schärfer der Ort bestimmt ist, desto unschärfer wird die Wellenzahl und umgekehrt.* Wir nennen (mit einem Bohrschen Ausdruck) die *Angabe des Ortes und* die *Angabe der Wellenzahl einander „komplementär"*.

Wir können dies quantitativ ausdrücken und beschränken uns dabei auf eine in der x-Richtung allein veränderliche Wellengruppe

$$\psi = \sum_{q} a_q \cos\left(-\omega_q t + q x + \alpha_q\right) \tag{3}$$

oder deren Augenblicksbild ($t = 0$):

$$\psi = \sum_{q} a_q \cos\left(q x + \alpha_q\right).$$

Soll diese Wellengruppe nur auf einer Breite Δx merklich von Null verschieden sein, so müssen die Teilwellen (q), die sich in der Mitte dieser Breite gerade verstärken, im Abstand

$\Delta x/2$ davon sich durch Interferenz auslöschen. Dazu bedarf es eines Bereiches Δq von Wellenzahlen q, der so groß ist, daß die Zahl der Wellen auf der Strecke $\Delta x/2$ um $\pm\, ^1/_2$ streuen kann. Da auf die Längeneinheit $q/2\,\pi$ Wellen kommen, ist

$$\frac{\Delta x}{2} \cdot \frac{\Delta q}{2\pi} \gtrapprox \frac{1}{2}$$

$$\Delta x \cdot \Delta q \gtrapprox 2\,\pi \tag{4}$$

erforderlich. Zwischen der Unschärfe Δx des Ortes und der Unschärfe Δq der Wellenzahl einer Wellengruppe besteht eine Abhängigkeit, wonach das Produkt $\Delta x \cdot \Delta q$ mindestens etwas größer als 1 ist.

Bei einer Wellengruppe (2) oder (3) unterscheiden wir eine Phasengeschwindigkeit u und eine Gruppengeschwindigkeit v (Optik, Abschnitt 28). Phasen- und Gruppengeschwindigkeit sind in dem Maße bestimmt, als ω/q und $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}q$ bestimmte, in dem vorkommenden q-Bereich nicht wesentlich von q abhängige Werte haben ($q = |\,\mathfrak{q}\,|$), und zwar ist:

$$u = \frac{\omega}{q} \qquad v = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q}\,. \tag{5}$$

Man kann also schon der einzelnen Teilwelle (mit nur einem q) nicht nur eine Phasengeschwindigkeit, sondern auch eine Gruppengeschwindigkeit zuordnen. Bei Lichtwellen im Vakuum ist $\omega = c\,q$, also $u = v = c$; Phasen- und Gruppengeschwindigkeit stimmen überein. Bei der Materiewelle ist das, was man als Strömungsgeschwindigkeit mißt (etwa mit sich öffnenden und schließenden Blenden bei einem Kathodenstrahl), die Gruppengeschwindigkeit. Die empirische Beziehung zwischen Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ und Wellenzahlvektor $\mathfrak{q}$ wollen wir

$$\mathfrak{q} = \lambda\,\mathfrak{v} \tag{6}$$

schreiben. Darin ist λ eine der Materieart eigentümliche Konstante, die durch Interferenzen an Kristallgittern bestimmt werden kann. Für die Materie des Kathodenstrahls wird $\lambda \approx 1\ \mathrm{sec/cm^2}$ gefunden. Die Beziehung (6) benutzen

wir, um die Abhängigkeit der Frequenz von der Wellenzahl anzugeben:

$$\frac{d\omega}{dq} = \frac{q}{\lambda},$$

also

$$\omega - \omega_0 = \frac{q^2}{2\lambda}.$$

Die Integrationskonstante ω_0 setzen wir versuchsweise gleich 0 (im Abschnitt 43 kommen wir darauf zurück).

Zwischen Wellenzahl und Frequenz der Materiewelle besteht die Beziehung

(7) $$\omega = \frac{q^2}{2\lambda},$$

wo λ eine der Materieart eigentümliche meßbare Konstante ist.

Die Vorstellung der Materiewelle erlaubt uns zwar, örtlich begrenzte Anhäufungen von Materie, die man auch Teilchen nennen könnte, als Wellengruppen zu verstehen, sie gibt aber keine Rechenschaft von Elementarteilchen. Die Wellenvorstellung der Materie findet also sicher da eine Grenze, wo wenige Elementarteilchen im Spiele sind. Die andere Vorstellung von der Materie, das Teilchenbild, vermag – mindestens mit wenigen Elementarteilchen – keine Beugung und keine Interferenz zu erklären. Jede der beiden Vorstellungen, Wellenbild und Teilchenbild, können – als anschauliche Vorstellungen gedacht – das atomare Geschehen nicht vollständig beschreiben. Es besteht aber die Hoffnung, gröbere Teilchen (Anhäufungen von Materie) im Teilchenbild und im Wellenbild, hier als Wellengruppen, darstellen zu können. Die Beziehung (4) zwischen der Unschärfe des Ortes und der Unschärfe der Wellenzahl einer solchen Wellengruppe bedeutet nun wegen des Zusammenhanges (6) von Wellenzahl und Strömungsgeschwindigkeit auch eine Unschärfe dieser Geschwindigkeit

(8) $$\Delta x \Delta v \gtrapprox \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Das Auftreten von Δv bedeutet, daß die Wellengruppe zusammengesetzt gedacht werden kann aus Teilwellen ver-

schiedener Gruppengeschwindigkeit. *Ort und Geschwindigkeit einer Wellengruppe können nicht gleichzeitig scharf bestimmt sein. Eine Anhäufung von Materie kann soweit gleichzeitig im Teilchenbild als Massenpunkt und im Wellenbild als Wellengruppe angesehen werden, als die nach* (8) *bestimmte untere Grenze von $\Delta x \, \Delta v$ vernachlässigbar klein ist.*

Für die Materie in einem Kathodenstrahl ist $1/\lambda \approx 1\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{sec}$. Für die Materie, die in einem Atom den Kern umgibt und die wir im Teilchenbild Elektronen nennen, haben wir denselben Wert anzunehmen. Wählen wir als Koordinate x größenordnungsmäßig den Wert des Atomradius (ungefähr $\hbar^2/me^2$), für v die Geschwindigkeit, mit der diese Strecke in der Zeit der Schwingung einer Spektrallinie durchlaufen wird (also ungefähr $\hbar^2/me^2 \cdot me^4/\hbar^3 = e^2/\hbar$), so erhalten wir

$$x \cdot v \approx \frac{\hbar}{m} \approx 1\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{sec}.$$

Das Produkt $\Delta x \, \Delta v$ ist also nicht kleiner als xv selbst, d. h. es ist unmöglich, gleichzeitig von Elektronen im Atom als Massenpunkten und von Elektronen als Wellengruppen zu sprechen. *Im Atom sind Wellenbild und Teilchenbild nicht anschaulich zu vereinigen.* Wir fanden früher, daß das Teilchenbild in nicht anschaulicher Weise abgeändert werden muß, damit es der Existenz des Wirkungsquantums gerecht wird (und wir haben diese Abänderung mittels des Korrespondenzprinzips vollzogen). Ähnlich können wir sagen, daß das Wellenbild in nicht anschaulicher Weise abgeändert werden muß, damit es der Existenz der Elementarteilchen gerecht wird.

Es gibt also keine durchgängige anschauliche Verknüpfung zwischen Teilchenbild und Wellenbild der Materie. Es gibt aber eine Zuordnung gewisser Größen des Teilchenbildes, wie Energie (E), Impuls ($\mathfrak{p}$), Masse (m) von Elementarteilchen, zu gewissen Größen des Wellenbildes, wie Frequenz (ω), Wellenzahl ($\mathfrak{q}$) und der die Materieart kennzeichnenden Größe λ. Im Teilchenbild gilt

$$E = \frac{\mathfrak{p}^2}{2m} \qquad \mathfrak{p} = m\mathfrak{v}\,,$$

im Wellenbild

$$\omega = \frac{\mathfrak{q}^2}{2\lambda} \qquad \mathfrak{q} = \lambda \mathfrak{v},$$

wo $\mathfrak{v}$ in beiden Bildern Sinn hat. Der Vergleich zeigt

$$E \sim \omega, \quad \mathfrak{p} \sim \mathfrak{q}, \quad m \sim \lambda$$

mit dem gleichen Faktor m/λ. Mit der Erfahrung im Einklang ist die Zuordnung

$$E = \hbar\omega, \quad \mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{q}, \quad m = \hbar\lambda, \tag{9}$$

die der Zuordnung beim Licht nachgebildet ist und von de Broglie angenommen wurde. Wir kommen im Abschnitt 41 noch einmal darauf zurück.

40. Gegenseitige Begrenzung von Teilchenbild und Wellenbild

Wir können uns ein anschauliches Teilchenbild der Materie machen. Es wird bestätigt durch das Rutherfordsche Atommodell und durch die Beobachtung von Teilchenspuren in der Nebelkammer. Es versagt angesichts der diskreten Zustände der atomaren Systeme, mit denen ja auch die Stabilität dieser Systeme und die Aussendung diskreter Frequenzen zusammenhängt. In dem anschaulichen Teilchenbild fehlt das Wirkungsquantum. Wir wissen jetzt genauer: die Welleneigenschaften haben darin keinen Platz. Das anschauliche Teilchenbild entspricht der Erfahrung, solange das Wirkungsquantum h (etwa bei Bestimmung der Phasenausdehnung) vernachlässigt werden kann. Wir können uns andererseits ein anschauliches Wellenbild der Materie machen. Es wird bestätigt durch die Interferenzen bei Materiestrahlen. Es versagt angesichts der Elementarteilchen. Sie haben in ihm keinen Platz. Es entspricht der Erfahrung, solange die einzelnen Elementarteilchen nicht in Betracht kommen. Eine der Erfahrung voll entsprechende Theorie muß beide Eigenschaftsgruppen der Materie, die Teilchen- und die Wellennatur umfassen; sie ist nicht in dem Sinne anschaulich, in dem man bisher von anschaulicher Beschreibung der Naturvorgänge sprach.

Wir können das Verhältnis der beiden Auffassungen von der Materie und auch vom Licht tiefer verstehen und die Rolle, die das Wirkungsquantum in der Natur spielt, besser beurteilen, wenn wir die Grundbegriffe des Teilchenbildes, das sind die Grundbegriffe einer Mechanik der Massenpunkte, kritisch betrachten unter Mitberücksichtigung der Wellennatur. *Wir üben* also (im Anschluß an Heisenberg) *eine Kritik der Grundbegriffe der „klassischen Mechanik der Massenpunkte"*: *Ort und Zeit*, *Impuls und Energie*, *Bahn*. Wir üben diese Kritik, indem wir untersuchen, inwieweit diese genannten Größen experimentell feststellbar sind. Indem wir neben der Erfahrungstatsache der Materieteilchen auch die der Materiewellen, der Lichtteilchen und der Lichtwellen benutzen, lernen wir, wie die Begriffe des Teilchenbildes eingeschränkt werden durch das Vorhandensein der Wellen.

Eine ähnliche Untersuchung kann für die Begriffe des Wellenbildes angestellt werden, bei der zu zeigen wäre, wie die Begriffe des Wellenbildes durch das Vorhandensein von Elementarteilchen eingeschränkt werden. Diese Untersuchung ist jedoch schwieriger; wir begnügen uns darum mit der erwähnten Kritik der Begriffe des Teilchenbildes.

Die *Ortsbestimmung eines Teilchens* kann sich des Lichtes bedienen. Man betrachtet etwa das Teilchen in einem Mikroskop (Abb. 30) und mißt seinen Abstand von einer Marke. Die Auflösung eines Mikroskops ist durch die Wellenlänge λ des benutzten Lichtes bestimmt (die im Abschnitt 39 mit λ bezeichnete Materiekonstante kommt jetzt nicht vor). Bei großer Öffnung des Lichtbündels können Abstände kleiner als λ nicht aufgelöst werden, bei der Öffnung φ liegt die Grenze bei $\lambda/\sin\varphi$. So haben wir zwangsläufig eine Unsicherheit der Ortsbestimmung:

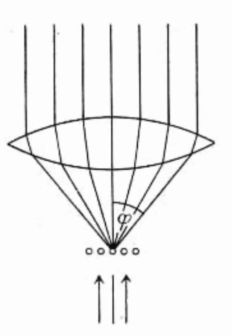


Abb. 30. Ortsbestimmung

(1) $$\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin\varphi}.$$

Dies ist eine Folge der Beugung des Lichtes, also eine Folge der Wellennatur des Lichtes. Wegen dieser Wellennatur muß man um so kürzere Lichtwellen benutzen, je genauer man den Ort bestimmen will. Es gibt kein allgemeines physikalisches Gesetz in unserem Gesichtskreis, das die Lichtwellenlänge nach unten begrenzt. *Wir können* also *im Prinzip den Ort eines Teilchens beliebig genau bestimmen.* Hätte das Licht nur den Wellencharakter, so wäre damit unsere Kritik des Begriffes des Ortes beendet. Das Licht hat aber auch Teilchennatur, und deshalb ist jede Richtungsänderung eines Lichtstrahles mit einer Impulsänderung verbunden (Compton-Effekt, Abschnitt 35). Ist p_L der von einem Lichtteilchen mitgeführte Impuls, so wird bei einer Ablenkung um φ, die bei der betrachteten Abbildung im Mikroskop vorkommt, senkrecht zur optischen Achse ein Impuls

$$\Delta p = p_L \sin\varphi \tag{2}$$

auf das Lichtteilchen übertragen. Das beobachtete Materieteilchen erhält also (da ja die Richtung des ausgehenden Lichtteilchens im Bereiche der Öffnung φ unbestimmt ist) eine unbestimmte Impulsänderung Δp gemäß (2). Je kleiner λ im Wellenbilde des benutzten Lichtes ist, desto größer ist p_L im Teilchenbild ($p_L = h\nu/c = h/\lambda$). Eine genaue Ortsbestimmung gemäß (1) wird also erkauft durch eine große Unsicherheit im Impuls gemäß (2). Für die Unbestimmtheiten von Koordinate und Impuls (in der x-Richtung) folgt aus (1) und (2):

$$\Delta p \cdot \Delta x \approx (\lambda \cdot p)_L\,. \tag{3}$$

Rechts steht eine Größe des Wellenbildes (λ) multipliziert mit einer Größe des Teilchenbildes (p_L) des Lichtes. Das Produkt $\Delta p\,\Delta x$ kann deshalb nicht auf null herabgedrückt werden, weil das Licht sowohl Wellencharakter als auch Teilchencharakter hat. Mit $p_L = h/\lambda$ wird aus (3) die Beziehung

$$\Delta p \cdot \Delta x \approx h\,. \tag{4}$$

Eine genaue Bestimmung der Koordinate x verbietet eine gleichzeitige Bestimmung des Impulses p. Eine nur ge-

näherte Bestimmung von x (mit größerer Lichtwellenlänge) läßt eine genäherte Bestimmung von p zu. *Mindestens eine der Bestimmungen von Koordinate und Impuls ist mit einer Unsicherheit behaftet. Das Produkt der Unsicherheiten ist von der Größenordnung h.*

Statt uns des Lichtes zu bedienen, können wir die Ortsbestimmung eines Materieteilchens auch mittels Materiestrahlen vornehmen. Wenn Materie durch das Blendensystem der Abb. 31 hindurchgeht, so wird ein ablenkendes Materieteilchen bei A festgestellt. Aus der Teilchennatur der benutzten Strahlen folgt, daß das festgestellte Teilchen eine Impulsänderung erfährt, die sich aber aus der Ablenkung der Materiestrahlen, die durch das Blendensystem gehen, und deren Geschwindigkeit genau berechnen läßt. Im übrigen ist die Unsicherheit der Ortsbestimmung durch die Blendenöffnung D gegeben

Abb. 31. Ortsbestimmung

(5) $$\Delta x \approx D.$$

Wegen der Wellennatur der Materiestrahlen findet an den Blenden Beugung statt. Wenn man die Blenden bei A einander genügend nähert, wird dadurch die Unbestimmtheit des Ortes nicht wesentlich vergrößert; es bleibt bei (5). Aber durch die Beugung wird der Winkel unbestimmt, der für die Impulsübertragung im Teilchenbild maßgebend ist. Der Beugungswinkel $\varphi \approx \lambda/D$ führt zu einer Unbestimmtheit des übertragenen Impulses vom Betrage

(6) $$\Delta p \approx p_M \frac{\lambda}{D},$$

wo p_M der Impuls der Materiestrahl-Teilchen ist. Um den Ort genau zu messen, brauchen wir enge Blenden; über den Impuls, den das festgestellte Teilchen bekommt, können wir nur dann Genaueres sagen, wenn die Blenden weit sind. Aus (5) und (6) folgt:

(7) $$\Delta p \cdot \Delta x \approx (\lambda \cdot p)_M,$$

wo rechts das Produkt einer Welleneigenschaft und einer Teilcheneigenschaft des zur Ortsmessung benutzten Materiestrahles steht. Das Produkt $\Delta p \, \Delta x$ kann deshalb nicht auf null herabgedrückt werden, weil dieser Materiestrahl Wellencharakter und Teilchencharakter hat. Mit $p_M = h/\lambda$ folgt wieder die Beziehung (4). Die Beziehung für Ort und Impuls eines Materieteilchens, die wir zunächst bei der Beobachtung durch ein Mikroskop unter Berücksichtigung der Doppelnatur des Lichtes erkannt haben, erhält ihre Allgemeingültigkeit für jede Art von Beobachtung dadurch, daß auch die Materie eine solche Doppelnatur besitzt.

Die *Geschwindigkeit eines Materieteilchens und damit seinen Impuls* können wir mit Hilfe des Dopplereffektes des an ihm reflektierten Lichtes (Abb. 32) gemäß

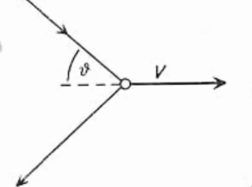


Abb. 32. Impulsbestimmung

$$\frac{\delta \nu}{\nu} = 2\,\frac{v}{c}\cos\vartheta$$

zu

$$p = \frac{mc}{2\cos\vartheta} \cdot \frac{\delta\nu}{\nu}$$

bestimmen. Die Unsicherheit dieser Bestimmung, für die die Wellennatur des Lichtes benutzt wird, ist durch die Unsicherheit $\Delta\nu$ der Frequenzmessung gegeben:

$$\Delta p = \frac{mc}{2\cos\vartheta}\,\frac{\Delta\nu}{\nu}.$$

Damit eine Frequenz genau gemessen werden kann, muß der Lichtvorgang eine längere Zeit auf den Spektralapparat wirken, mindestens $\Delta t = 1/\Delta\nu$ (Optik, Abschnitt 20). Die Unsicherheit der Impulsbestimmung ist also:

$$\Delta p = \frac{mc}{2\nu\cos\vartheta\,\Delta t} = \frac{m\lambda}{2\cos\vartheta\,\Delta t}. \tag{8}$$

Ziehen wir jetzt die Teilchennatur des benutzten Lichtes heran, so ist mit der Ablenkung eine Impulsübertragung an das beobachtete Teilchen verbunden, und zwar wird in der Richtung, in der v gemessen wird, der Impuls $2\,p_L\cos\vartheta$ übertragen irgendwann im Zeitintervall Δt. Da man nicht

weiß, wann innerhalb Δt die Geschwindigkeit um $2\, p_L \cos \vartheta / m$ geändert wird, ist der Ort des Teilchens um

$$\Delta x = \frac{2 p_L \cos \vartheta \Delta t}{m} \tag{9}$$

unsicher. Eine genaue Impulsbestimmung erfordert kurzwelliges Licht und hohe Auflösung des Spektralapparats (großes Δt). Eine genaue Angabe des Ortes ist mit der Impulsmessung nur verträglich, wenn man Licht mit kleinen Impulsen und geringe Auflösung hat. Die Beziehungen (8) und (9) zusammen führen wieder zur Beziehung (3) und (4).

Wir sahen, daß wir den Ort eines Materieteilchens im Prinzip beliebig genau bestimmen können. Wir können unter günstigen Umständen nach einiger Zeit wieder eine Ortsbestimmung machen und den Ort wieder beliebig genau feststellen. So fortfahrend, können wir eine Reihe von Werten

$$x(t_1) \qquad x(t_2) \ldots$$

und damit den zeitlichen Ablauf der Bewegung feststellen. Daraus können wir aber nicht durch Interpolation eine stetige Funktion $x(t)$ herleiten. Durch entsprechende Messungen mehrerer Koordinaten können wir Punkte der Bahn, aber nicht eine Bahn als Kurve stetiger Richtung feststellen. Nur wenn unsere Ansprüche auf Genauigkeit so niedrig sind, daß die Größe h vernachlässigt werden kann, können wir eine Bahn und einen Ablauf der Bewegung im Sinne der klassischen Mechanik feststellen. Im Atomaren brauchen wir aber höhere Genauigkeit. Die Form des Korrespondenzprinzips, die sich des Phasenintegrals

$$\oint p \mathrm{d} q = nh$$

bedient, zeigt, daß die Größenordnung des Bereiches der Koordinate q multipliziert mit der Größenordnung der Impulsdifferenz zwischen zwei benachbarten diskreten Energiezuständen schon h gibt. Die Gleichung (4) besagt also, daß die Angabe der Energiestufe, also von n, gerade noch damit verträglich ist, daß die Koordinate im ganzen Bereich der

Amplitude unbestimmt ist und der Impuls sich auch nicht genauer angeben läßt, als es durch die Energie geschieht. Wenn die *Energie des atomaren Systems genau bekannt ist, läßt sich über Ort und Impuls keine nähere Angabe machen.* Umgekehrt, *wenn Ort oder Impuls genauer bekannt sind, so ist der Energiezustand unbestimmt.*

Ein kennzeichnender Zug der klassischen Mechanik ist die Determinierung der Zukunft eines abgeschlossenen mechanischen Systems durch seinen gegenwärtigen Zustand. Wenn die Koordinaten $q_1, q_2 \ldots$ und die Impulse $p_1, p_2 \ldots$ der Punkte des Systems in irgendeinem Augenblick bekannt sind, so ist die Weiterentwicklung auf Grund der Bewegungsgleichungen eindeutig festgelegt. Die klassische Mechanik macht dabei die Hypothese, daß die Größen $q_1, q_2 \ldots p_1, p_2 \ldots$ im Prinzip alle gleichzeitig bestimmbar sind. Vielleicht läßt sich eine solche Bestimmung technisch nur bis zu einer gewissen Genauigkeit ausführen; die klassische Mechanik nimmt aber an, daß sich die Genauigkeitsbeschränkung beliebig herabdrücken läßt, und sie nimmt damit an, daß die Größen $q_1, q_2 \ldots p_1, p_2 \ldots$ auf jeden Fall bestimmte Werte haben, auch wenn diese nicht gemessen werden. Diese *Annahme der „in Wirklichkeit vorhandenen Werte" der Bestimmungsstücke kennzeichnet die klassische Mechanik gegenüber der Quantenmechanik.* Da gemäß der Quantentheorie Ort und Impuls nicht gleichzeitig scharf bestimmbar sind, kann die Quantentheorie auch nicht annehmen, daß sie „in Wirklichkeit" bestimmte Werte haben. Die klassische Mechanik nimmt an, daß wir durch Messungen „objektive" Eigenschaften des mechanischen Systems, die unabhängig vom messenden Subjekt vorhanden sind, beliebig genau feststellen können. *Die Quantentheorie leugnet die objektive Existenz genauer Werte der Koordinaten und der Impulse. Die Art der Messung bestimmt nicht nur unsere Kenntnis der Eigenschaften des mechanischen Systems, sondern auch diese Eigenschaften selbst.*

Wenn $q_1, q_2 \ldots p_1, p_2 \ldots$ nicht genau festgelegt sind, so ist die Voraussetzung der Determinierung der Zukunft nicht gegeben. *In der Quantenmechanik ist die Zukunft des*

mechanischen Systems durch den Zustand in irgendeinem Augenblick nur genähert bestimmt. Wir können erwarten, daß auf Grund einer Kenntnis der Gegenwart, die so genau ist, als die Unbestimmtheitsbeziehung (4) zuläßt, sich statistische Aussagen für die Zukunft machen lassen, und wir werden später den Formalismus der Quantenmechanik dem anpassen. Diese Unbestimmtheit der Zukunft mag Abb. 33 erläutern. Der mit der Ortsbestimmung im Zeitpunkt *A* verträgliche Bereich des Ortes ist durch eine Kugel angedeutet, der mit der gleichzeitigen Impulsmessung verträgliche Bereich des Impulses durch ein Bündel Pfeile. Diese verschiedenen Örter und Impulse im Zeitpunkt *A* lassen als Voraussage für den Ort zum Zeitpunkt *B* einen größeren Unsicherheitsbereich zu, der in Abb. 33 auch durch einen kugelähnlichen Bereich angedeutet ist. Natürlich kann man im Zeitpunkt *B* neue Orts- und Impulsmessungen machen und auf diese Weise die Bereiche wieder einengen. *Die neue Messung liefert ein Ergebnis, das genauer ist, als es sich aus früheren Messungen berechnen läßt.*

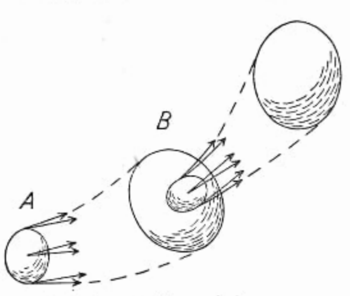


Abb. 33. Determinierung

Entsprechendes gilt, wenn man von der Gegenwart aus in die Vergangenheit geht. *Der frühere Zustand ist aus dem gegenwärtigen im Prinzip nicht mehr genau bestimmbar.*

Eine ähnliche Unbestimmtheitsbeziehung wie zwischen Koordinate und Impuls besteht auch zwischen Zeit und Energie. Fragen wir etwa nach dem Zeitpunkt, in dem ein Atom aus einem Quantenzustand in einen anderen übergeht. Der Übergang ist daran kenntlich, daß neue Emissionsfrequenzen ν des Atoms, eben die des neu erreichten Zustandes einsetzen. Um dies festzustellen, muß man Frequenzen mit einer gewissen Genauigkeit $\Delta\nu$ messen; dazu aber braucht man eine Vorrichtung, die die Strahlung des

Atoms während einer gewissen Zeit Δt verwertet (Optik, Abschnitt 20), und zwar muß mindestens

$$\Delta \nu \, \Delta t \approx 1$$

sein. Mit $E_1 - E_2 = h\nu$ für die beim Übergang erfolgte Energieänderung wird:

$$\Delta E \, \Delta t \approx h.$$

Der gesuchte Zeitpunkt ist um die Zeitspanne Δt unbestimmt. Um diese Unbestimmtheit herabzudrücken, braucht man einen großen Spielraum, in dem die Energie E unsicher sein darf.

Mit den gegebenen Überlegungen haben wir vieles nur angedeutet, was einer sorgfältigeren Untersuchung fähig und bedürftig ist. Wir wollen aber aus ihnen (unter dem Vorbehalt genauerer Prüfung) den Schluß ziehen: *Zwischen kanonisch konjugierten Größen*, wie Koordinate und zugehörigem Impuls (x, p_x oder q_l, p_l) oder Zeit und Energie *besteht die „Heisenbergsche Unbestimmtheitsgleichung“*

$$\Delta p \, \Delta q \approx h.$$

Größen, deren genaue Kenntnis in dieser Weise begrenzt ist, nennt Bohr *komplementär*.

Die Tatsache der komplementären Größen begrenzt die Gültigkeit des anschaulichen Teilchenbildes. Sie beseitigt die Widersprüche des Teilchenbildes mit der Erfahrung der Welleneigenschaften. Nur unter der in der klassischen Mechanik gemachten Voraussetzung der genauen Bestimmtheit kanonisch konjugierter Größen treten diese Widersprüche auf. Ein durch die Unbestimmtheitsbeziehung „verwaschenes“ oder „unscharfes“ Teilchenbild hat Platz für die Welleneigenschaften. Das Teilchenbild und die Folgerungen daraus entsprechen der Erfahrung soweit, als sie unter Berücksichtigung der Unbestimmtheitsbeziehung gezogen werden können. Es gibt Aussagen, bei denen sich gegenüber der klassischen Physik nichts ändert, wenn nämlich kanonisch konjugierte Größen nicht betrachtet zu werden brauchen. So

kann der Energiesatz in der Form der Erhaltung der Energie eines abgeschlossenen Systems genau wie in der klassischen Mechanik benutzt werden, weil dazu nur Feststellungen von Energien nötig sind. Das entsprechende gilt für Impuls- und Drehimpulssätze.

Die Unbestimmtheit einer physikalischen Größe, die der Heisenbergschen Beziehung entspricht, ist nicht etwa das Ergebnis einer ungenauen Messung, die unter Wahrung der übrigen Bestimmungsstücke auch genauer sein könnte. Die Vorstellung, daß etwa ein in dieser Weise mit einer Unbestimmtheit behafteter Impuls „in Wirklichkeit" doch einen bestimmten Wert hätte, verstößt gegen die experimentell gesicherte Tatsache, daß das Stück Wirklichkeit, an dem der Impuls eines Teilchens bestimmt wurde, ja auch Feld- und Welleneigenschaften hat. Wir müssen uns damit abfinden: *die physikalische Wirklichkeit hat nur angenähert die Eigenschaften eines anschaulich in Raum und Zeit ablaufenden Modells.*

41. Wellengleichung für kräftefrei bewegte Materie

Wir erwarten, daß die *Quantentheorie die Brücke* bildet *zwischen der Teilchentheorie und der Wellentheorie der Materie.* Bei dieser Erwartung werden wir uns der Quantentheorie auf zwei Wegen zu nähern versuchen. Bisher taten wir es vom Teilchenbild der Materie aus. Als Teilchenbild im anschaulichen Sinne – als klassisches Teilchenbild, wie wir auch sagen – erfaßt es die Wirklichkeit nur zum Teil; es bedarf einer Ergänzung, um dem Auftreten des Wirkungsquantums gerecht zu werden. Diese Ergänzung, die nicht mehr anschaulich ist, haben wir vorläufig in der Form des Korrespondenzprinzips betrachtet. Auch das Wellenbild im anschaulichen Sinne – wir nennen es dann klassisches Wellenbild – erfaßt die Wirklichkeit nur zum Teil; es bedarf einer nicht anschaulichen Ergänzung, um der Existenz der Elementarteilchen gerecht zu werden. Es ist möglich, diese Ergänzung so zu vollziehen, daß sie die gleiche „Quantentheorie" darstellt, wie die Verschärfung des Korrespondenz-

prinzips des Teilchenbildes. Der logische Zusammenhang wird also durch folgendes Schema dargestellt:

klassisches Teilchenbild ↘ Wirkungsquantum ↘ *Quantentheorie.* ↙ Elementarteilchen ↙ *klassisches Wellenbild*

Wir führen zunächst das anschauliche, klassische Wellenbild der Materie durch. Wir betrachten es einmal als Vorstufe zur Quantentheorie. Zum anderen hat es auch selbständigen Wert. Es erfaßt einen Teil der Wirklichkeit und läßt uns Erscheinungen auf anschaulicher Stufe verstehen, die vom Teilchenbild her als Quantenerscheinungen angesehen werden müssen. Gerade so, wie das Teilchenbild des Lichts uns den Comptoneffekt anschaulich erklärt hat, der von der Wellenvorstellung des Lichts her gesehen eine Quantenerscheinung ist. Die Bezeichnung „anschaulich" oder „klassisch" für die jetzt zu entwerfende Theorie soll in dem Sinne gemeint sein, in dem man die Maxwellsche Theorie des elektromagnetischen Feldes als anschaulich oder klassisch bezeichnet; es werden hier wie dort Feldgrößen als Funktionen von Zeit und Ort betrachtet und ihre Veränderungen durch Differentialgleichungen ausgedrückt.

Im Rahmen eines anschaulichen Wellenbildes der Materie müssen wir eine einfache Materiewelle

$$\psi = a \cos(-\omega t + \mathfrak{q}\mathfrak{r})$$

oder eine Wellengruppe

$$\psi = \sum_{\mathfrak{q}} a_{\mathfrak{q}} \cos(-\omega_{\mathfrak{q}} t + \mathfrak{q}\mathfrak{r} + \alpha_{\mathfrak{q}})$$

als *besondere Fälle eines „Materiefeldes"* $\psi(t, \mathfrak{r})$ ansehen, so wie eine Lichtwelle nur ein besonderer Fall eines elektromagnetischen Feldes ist. Dabei lassen wir es offen, ob die eine skalare Größe ψ ausreicht, das Feld zu beschreiben, oder ob wir etwa (wie beim elektromagnetischen Feld die Potentiale V und $\mathfrak{A}$ oder die Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$) geometrisch

reichhaltigere Größen einführen müssen. Beim Licht folgte der Zusammenhang

$$\frac{\omega^2}{c^2} - \mathfrak{q}^2 = 0 \tag{1}$$

aus der Wellengleichung

$$-\frac{1}{c^2}\ddot{\psi} + \Delta\psi = 0 \tag{2}$$

für jede der Feldgrößen oder Potentiale. Dabei ist Δ der Operator:

$$\Delta = \operatorname{div}\,\mathfrak{grad} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\,.$$

Mit dem Ansatz

$$\psi = a\cos(-\omega t + \mathfrak{q}\mathfrak{r}) \tag{3}$$

oder dem Ansatz

$$\psi = a\,e^{-i\omega t + i\mathfrak{q}\mathfrak{r}} \tag{4}$$

führt die Gleichung (2) unter Beachtung von

$$\Delta f(\mathfrak{q}\mathfrak{r}) = \mathfrak{q}^2 f''(\mathfrak{q}\mathfrak{r})$$

auf die Beziehung (1). Eine Wellengleichung für die Materie muß bei einer einfachen ebenen Welle (3) oder (4) auf den experimentell nahegelegten Zusammenhang (Abschnitt 39)

$$\omega - \frac{\mathfrak{q}^2}{2\lambda} = 0 \tag{5}$$

führen. Das zweite Glied kann mit einem Bestandteil $\Delta\psi/2\lambda$ in der Wellengleichung erreicht werden. Das Glied ω läßt sich dann nur mit dem exponentiellen Ansatz (4) erreichen, und zwar mittels $i\dot{\psi}$. Wir sehen darum die „*Wellengleichung*"

$$i\dot{\psi} + \frac{1}{2\lambda}\Delta\psi = 0 \tag{6}$$

als Grundlage einer Theorie der kräftefreien Materie im Feld- oder Wellenbild an.

Der tiefere Grund dafür, daß nur die komplexe Darstellung (4) der ebenen Welle verwandt werden kann, wird bei der relativistischen Behandlung zutage treten.

Die früher erwähnte formale Analogie zwischen den Gleichungen $E = \mathfrak{p}^2/2\,m$ des Teilchenbildes und $\omega = \mathfrak{q}^2/2\,\lambda$ des Wellenbildes:

$$E = \hbar\omega \qquad \mathfrak{p} = \hbar\,\mathfrak{q} \qquad m = \hbar\,\lambda$$

läßt sich jetzt zu einer allgemeinen formalen Analogie erweitern. Wir haben die Zuordnung

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad \mathfrak{p} \to \frac{\hbar}{i}\nabla \qquad m \to \hbar\,\lambda, \tag{7}$$

wenn wir mit ∇ einen Operator bezeichnen, der als Vektor mit den Komponenten $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$ behandelt wird ($\nabla^2 = \Delta$). Daß wir in der Zuordnung zu $\mathfrak{p}$ den Faktor i in den Nenner geschrieben haben, erscheint hier willkürlich und ist vorläufig gleichgültig; bei der relativistischen Behandlung erscheint die Stellung zwangsläufig. Benutzen wir die durch die Erfahrung gegebene Gleichsetzung $m = \hbar\,\lambda$ zwischen der Materiekonstante λ des Wellenbildes und der Elementarteilchenmasse m des Teilchenbildes, so können wir die Wellengleichung (6) auch in der Form schreiben

$$i\hbar\dot{\psi} + \frac{\hbar^2}{2\,m}\Delta\psi = 0; \tag{8}$$

in einer anschaulichen Wellentheorie, wie wir sie hier treiben, hat aber nur der Quotient $\hbar/m$ physikalische Bedeutung.

Bei einer einfachen Materiewelle (4) erwarten wir, daß die Intensität proportional $\psi^*\psi$ wird (wie bei der Lichtwelle in der gleichen komplexen Schreibweise). Im Rahmen unserer allgemeineren Theorie auf der Grundlage der Gleichung (6) haben wir zu prüfen, ob wir $\psi^*\psi$ als Maß für die Dichte der Materie ansehen können. Ob man eine Größe als Substanzmenge ansehen darf, hängt davon ab, ob für sie ein Erhaltungssatz gilt. Ist μ die Substanzdichte, so muß

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \mu\,\mathrm{d}\tau = 0$$

sein bei Erstreckung des Integrals über den ganzen Raum, bei Erstreckung über ein begrenztes Gebiet muß der Zusammenhang

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \mu\,\mathrm{d}\tau + \oint\!\!\oint \mathfrak{j}\,\mathrm{d}\mathfrak{f} = 0$$

$$\dot{\mu} + \operatorname{div}\mathfrak{j} = 0 \tag{9}$$

mit der Dichte $\mathfrak{j}$ des Substanzstromes gelten. Eine solche Gleichung läßt sich nun in der Tat aus der Wellengleichung (6) herleiten. Es ist:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\psi^*\psi) = \psi^*\dot{\psi} + \psi\dot{\psi}^*,$$

nach (6) und der dazu konjugierten Gleichung für ψ^*:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\psi^*\psi) &= \frac{i}{2\lambda}(\psi^* \operatorname{div} \mathfrak{grad}\, \psi - \psi \operatorname{div} \mathfrak{grad}\, \psi^*)\\ &= \frac{i}{2\lambda} \operatorname{div}(\psi^* \mathfrak{grad}\, \psi - \psi\, \mathfrak{grad}\, \psi^*).\end{aligned}$$

Wir können also unter Offenlassen eines Faktors

$$\text{(10)} \qquad \begin{cases}\mu \sim \psi^*\psi\\ \mathfrak{j} \sim \dfrac{1}{2i\lambda}(\psi^* \mathfrak{grad}\, \psi - \psi\, \mathfrak{grad}\, \psi^*)\end{cases}$$

als *Dichte der Materie* und als *Dichte des Materiestromes* ansehen.

Für die Größen μ und $\mathfrak{j}$ ist es gleichgültig, ob wir (wie im Abschnitt 39) $\omega = \mathfrak{q}^2/2\lambda$ oder allgemein $\omega - \omega_0 = \mathfrak{q}^2/2\lambda$ setzen.

42. Auseinanderlaufen der Materie

Örtlich begrenzte Materie kann nicht als ideale Welle mit scharfer Frequenz oder Wellenzahl angesehen werden. Je genauer der Ort der Materie definiert ist, desto unschärfer muß notwendig die Wellenzahl definiert sein. Unter Beschränkung auf die x-Richtung fanden wir größenordnungsmäßig

$$\Delta x \Delta q \gtrapprox 2\pi$$

für die Unbestimmtheiten Δx des Ortes und Δq der Wellenzahl. Das bedeutete auch eine Unbestimmtheit Δv der Geschwindigkeit, für die

$$\text{(1)} \qquad \Delta x \Delta v \gtrapprox \frac{2\pi}{\lambda}$$

ist. Danach muß eine örtlich begrenzte Anhäufung von Materie im Laufe der Zeit sich verbreitern.

Dieses Auseinanderlaufen einer örtlich begrenzten Anhäufung von Materie können wir auch durch Lösung der Wellengleichung

$$i\dot{\psi} + \frac{1}{2\lambda}\Delta\psi = 0 \tag{2}$$

studieren. Der Leser erinnert sich vielleicht an die Lösung einer ähnlich gebauten Gleichung, nämlich der Wärmeleitungsgleichung (Wärmelehre, Abschnitt 14)

$$-\dot{T} + \lambda\Delta T = 0;$$

eine ihrer Lösungen ist

$$T \sim \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4\lambda t}}.$$

Ersetzen wir t durch it und λ durch $1/2\,\lambda$, so erhalten wir

$$\psi \sim \frac{1}{\sqrt{it}} e^{-\frac{\lambda x^2}{2it}} \tag{3}$$

als Lösung von (2), was man natürlich auch durch direktes Ausrechnen bestätigen kann. Auch

$$\psi \sim \frac{1}{\sqrt{i(t-t_1)}} e^{-\frac{\lambda x^2}{2i(t-t_1)}} \tag{4}$$

wäre eine Lösung.

Rechnen wir die Materiedichte $\psi^*\psi$ für unsere besondere Lösung (3) aus, so bekommen wir keine Ortsabhängigkeit; wir haben also in (3) nicht die Darstellung einer örtlich begrenzten Anhäufung von Materie, ebensowenig in (4), wenn wir t_1 reell annehmen. Wir erhalten aber eine solche örtlich begrenzte Anhäufung, wenn wir it_1 reell annehmen. Wir schreiben unter Einführung einer willkürlichen Konstanten a^2

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{i}{2\lambda a^2}t}} e^{-\frac{x^2}{4a^2\left(1 + \frac{i}{2\lambda a^2}t\right)}}. \tag{5}$$

Für dieses Materiefeld ist:

$$\psi^*\psi = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{t^2}{4\lambda^2 a^4}}} e^{-\frac{x^2}{2a^2\left(1 + \frac{t^2}{4\lambda^2 a^4}\right)}}. \tag{6}$$

Wir wissen (Wärmelehre, Abschnitt 13), daß die Funktion

$$A e^{-\frac{x^2}{2b^2}}$$

eine Gaußsche Fehlerverteilung darstellt. Die „mittlere Abweichung" $\sqrt{\overline{x^2}}$ ist b; bei $x = \pm b$ liegen auch die Wendepunkte der Funktion. Die Funktion (6) stellt eine solche Verteilung dar mit der zeitlich veränderlichen Breite

$$b = a \sqrt{1 + \frac{t^2}{4 \lambda^2 a^4}} \tag{7}$$

und der entsprechend zeitlich veränderlichen Höhe a/b.

Es gibt ein Materiefeld, in dem die Materiemenge wie eine Gaußsche Fehlerverteilung verteilt ist, die sich gemäß (7) *im Laufe der Zeit verbreitert.* Für größere t können wir genähert

$$b = \frac{t}{2 \lambda a}$$

schreiben, finden also zwischen der Anfangsbreite a und der Geschwindigkeit v_m, mit der die Stelle der mittleren Abweichung sich fortbewegt, die Beziehung

$$a \cdot v_m = \frac{1}{2 \lambda}, \tag{8}$$

die der Beziehung (1) entspricht (Δx größer als $2a$ und Δv größer als $2 v_m$ zu setzen).

Wenn die Ausdehnung a der Materieanhäufung groß genug ist, so merkt man das Auseinanderlaufen der Materie erst nach langer Zeit, und (5) stellt ein ruhendes Materieteilchen dar.

Wir berechnen jetzt den Ausdruck für ein Materieteilchen, das sich mit einer Geschwindigkeit v in der x-Richtung bewegt und dabei auseinanderläuft. Es liegt nahe, dazu ein Bezugssystem $\overline{\Sigma}$ zu betrachten, in dem das Teilchen ruht, also durch (5) dargestellt wird, und gegen das sich ein Bezugssystem Σ mit der Geschwindigkeit $-v$ längs der x-Richtung bewegt, so daß

$$\overline{x} = x - vt \tag{9}$$

ist.

Wir benutzen die Gelegenheit, allgemein die Funktion $\bar{\psi}(t, \bar{\mathfrak{r}})$, die in einem Inertialsystem $\bar{\Sigma}$ ein bestimmtes Materiefeld beschreibt, umzurechnen auf die Funktion $\psi(t, \mathfrak{r})$, die in einem dazu bewegten Inertialsystem Σ die gleiche physikalische Gegebenheit beschreibt. Σ möge sich mit der Geschwindigkeit $-\mathfrak{v}$ gegen $\bar{\Sigma}$ bewegen, so daß

$$\bar{\mathfrak{r}} = \mathfrak{r} - \mathfrak{v}t \tag{10}$$

die Koordinatentransformation angibt (in unserer nichtrelativistischen Betrachtung wird an der Zeitkoordinate nichts geändert).

Es genügt nicht etwa, in $\bar{\psi}(t, \bar{\mathfrak{r}})$ den Ortsvektor $\bar{\mathfrak{r}}$ gemäß (10) zu transformieren, um die Wellenfunktion für Σ zu erhalten. Zum Beispiel kann der Übergang von der einfachen Welle

$$\bar{\psi} = \bar{a}\, e^{-i\bar{\omega}t + i\bar{\mathfrak{q}}\bar{\mathfrak{r}}} \tag{11}$$

zu der den gleichen Vorgang darstellenden Welle

$$\psi = a\, e^{-i\omega t + i\mathfrak{q}\mathfrak{r}} \tag{12}$$

so nicht erhalten werden. Die Werte von ψ selbst müssen von den entsprechenden Werten von $\bar{\psi}$ verschieden sein; ψ hat keine vom Bezugssystem unabhängige Bedeutung. Da nicht alles an ψ beobachtbar ist, ist das kein Widerspruch zur Erfahrung. Da aber $\psi^*\psi$ als Dichte der Materie eine vom Koordinatensystem unabhängige Bedeutung hat, kann der Übergang von $\bar{\psi}$ zu ψ nur im Zufügen eines (komplexen) Faktors vom Betrage 1 bestehen. Zur Ausrechnung genügt es, den einfachen Fall der in $\bar{\Sigma}$ vollkommen ruhenden Materie zu betrachten. Für sie lautet (11):

$$\bar{\psi} = \bar{a}$$

und (12) (wegen $\mathfrak{q} = \lambda\mathfrak{v}$, $\omega = \mathfrak{q}^2/2\lambda$):

$$\psi = a\, e^{-i\frac{\lambda}{2}\mathfrak{v}^2 t + i\lambda\mathfrak{v}\mathfrak{r}}.$$

Die einfachste Transformation, die das leistet, ist

$$\bar{\psi} = \psi\, e^{i\frac{\lambda}{2}\mathfrak{v}^2 t - i\lambda\mathfrak{v}\mathfrak{r}}.$$

Die Transformation

$$(13)\qquad \begin{cases} \bar{\mathfrak{r}} = \mathfrak{r} - \mathfrak{v}\, t \\ \bar{\psi} = \psi\, e^{i\frac{\lambda}{2}\mathfrak{v}^2 t - i\lambda \mathfrak{v}\mathfrak{r}} \end{cases}$$

läßt nun wirklich *die Wellengleichung ungeändert.* Bei der Umrechnung ist zu beachten, daß eine bei festem $\bar{\mathfrak{r}}$ gebildete zeitliche Ableitung von der bei festem $\mathfrak{r}$ gebildeten verschieden ist. Gemäß den Ausdrücken des totalen Differentials

$$\mathrm{d} = \mathrm{d}t\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{\bar{\mathfrak{r}}} + \mathrm{d}\bar{\mathfrak{r}}\ \mathfrak{grad} = \mathrm{d}t\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{\mathfrak{r}} + \mathrm{d}\mathfrak{r}\ \mathfrak{grad}$$

und gemäß (10) wird

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{\bar{\mathfrak{r}}} = \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{\mathfrak{r}} + \mathfrak{v}\ \mathfrak{grad}\,.$$

Durch Einsetzen von (13) und Ausführen der Differentiation erhalten wir:

$$i\dot{\bar{\psi}} + \frac{1}{2\lambda}\Delta\bar{\psi} = e^{i\frac{\lambda}{2}\mathfrak{v}^2 t - i\lambda\mathfrak{v}\mathfrak{r}}\left(i\dot{\psi} + \frac{1}{2\lambda}\Delta\psi\right).$$

Die Transformation (13) erfüllt also alle Anforderungen.

Um die Darstellung einer *örtlichen Anhäufung von Materie* zu erhalten, *die sich mit der Geschwindigkeit v in der x-Richtung bewegt* und dabei langsam auseinanderläuft, wenden wir die Transformation

$$(14)\qquad \begin{cases} \bar{x} = x - vt \\ \bar{\psi} = \psi\, e^{i\frac{\lambda}{2}v^2 t - i\lambda v x} \end{cases}$$

auf die in Σ ruhende Materieanhäufung

$$\bar{\psi} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{i}{2\lambda a^2}t}}\, e^{-\frac{\bar{x}^2}{4a^2\left(1 + \frac{i}{2\lambda a^2}t\right)}}$$

an. Wir erhalten

$$(15)\qquad \psi = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{i}{2\lambda a^2}t}}\, e^{-i\frac{\lambda}{2}v^2 t + i\lambda v x - \frac{(x-vt)^2}{4a^2\left(1 + \frac{it}{2\lambda a^2}\right)}}$$

und

$$\psi^* \psi = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{t^2}{4\lambda^2 a^4}}} e^{-\frac{(x - vt)^2}{2a^2\left(1 + \frac{t^2}{4\lambda^2 a^4}\right)}}. \tag{16}$$

Zur Berechnung von (16) allein hätte es, da $\psi^* \psi$ eine Invariante ist, nur der Transformation (9) bedurft.

43. Materie im elektrischen Feld

Die Materie unterscheidet sich vom Licht nicht nur dadurch, daß sie beliebige Geschwindigkeit ($v < c$) haben kann. Materie kann im Gegensatz zum Licht elektrisch geladen sein, d. h. *eine Materiewelle wird durch ein elektrisches Feld beeinflußt* (ein Kathodenstrahl wird in einem geeigneten elektrischen Felde abgelenkt). Betrachten wir als Beispiel einheitlich positiv geladene Materie, die in einer Richtung strömt, in der das elektrische Potential V zunimmt. Die Strömungsgeschwindigkeit, die im Wellenbild wie im Teilchenbild eine meßbare Größe ist, verlangsamt sich, während wir im Wellenbild die Frequenz ω als dabei festbleibend ansehen müssen, wenn wir uns den Vorgang überhaupt anschaulich vorstellen wollen. Strömt die Materie aus einem feldfreien Gebiet (konstantes V) durch ein Feld in ein anderes feldfreies Gebiet höheren Potentials, so ist $\mathfrak{v}^2$ kleiner geworden. Da wir an dem experimentell gesicherten Zusammenhang

$$\mathfrak{q} = \lambda \mathfrak{v} \tag{1}$$

festhalten müssen, ist also auch $\mathfrak{q}^2$ kleiner geworden. Die bisherige Beziehung zwischen Frequenz und Wellenzahl

$$\omega = \frac{1}{2\lambda} \mathfrak{q}^2$$

kann also nicht allgemein gelten. Die Änderung von $\mathfrak{v}^2$ ist durch den Energiesatz bestimmt

$$\frac{\mu}{2} \mathfrak{v}^2 + \varrho V = \text{const}, \tag{2}$$

wo μ die Massendichte, ϱ die Dichte der elektrischen Ladung ist; zwischen $\mathfrak{q}^2$ und V muß also eine entsprechende Beziehung bestehen. Dies führt auf

$$\omega - \zeta V = \frac{1}{2\lambda} \mathfrak{q}^2, \tag{3}$$

wo ζ eine geeignete Konstante ist. Der Vergleich der während der Bewegung konstanten Größe (2) mit der bei festem ω ebenfalls konstanten Größe

$$\frac{1}{2\lambda} \mathfrak{q}^2 + \zeta V = \frac{\lambda}{2} \mathfrak{v}^2 + \zeta V$$

zeigt

$$\frac{\zeta}{\lambda} = \frac{\varrho}{\mu}, \tag{4}$$

also gleich dem Verhältnis elektrische Ladung zu Masse.

Wir erinnern uns daran, daß wir im kräftefreien Fall (Abschnitt 39) von der Gruppengeschwindigkeit

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q} = \frac{q}{\lambda}$$

ausgingen, also

$$\omega = \frac{1}{2\lambda} \mathfrak{q}^2 + \text{const}$$

mit zunächst willkürlicher Integrationskonstante erhielten. Haben wir verschiedene kräftefreie Gebiete mit verschiedenem Potential V, so ist in jedem die Konstante gemäß (3) bestimmt. Da das elektrische Potential V nur bis auf eine additive Konstante beobachtbar ist, muß auch ω eine (jetzt für alle kräftefreien Gebiete $V = \text{const}$ gemeinsame) nicht beobachtbare Konstante enthalten. *Die Frequenz der Materiewelle kann keine beobachtbare Größe sein.*

Wir nahmen eben positiv geladene Materie an. Negativ geladene Materie wird beschleunigt, wenn das elektrische Potential V zunimmt, $\mathfrak{q}^2$ wird größer, wenn die Materiewelle in ein Gebiet mit konstantem höherem V kommt. Die Beziehung (3) gilt mit negativem ζ.

Wir betrachten wieder die einfache Materiewelle als besonderen Fall eines Materiefeldes und suchen die Grundgleichung für dieses Feld. In Gebieten mit konstantem V

(nur da erwarten wir die Materiewelle in der einfachen Form) soll also die ebene Welle

$$\psi = a e^{-i\omega t + i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}, \tag{5}$$

mit der Beziehung (3) spezielle Lösung einer Wellengleichung oder Feldgleichung sein. Dies führt uns auf die Wellengleichung

$$i\dot{\psi} - \zeta V\psi + \frac{1}{2\lambda}\Delta\psi = 0. \tag{6}$$

Diese Gleichung sehen wir auch für veränderliches V als Grundgleichung des Materiefeldes an.

Auch aus der Gleichung (6) folgt, wie man leicht nachrechnet, der Satz von der Erhaltung der Materie

$$\dot{\mu} + \operatorname{div} \mathfrak{j} = 0 \tag{7}$$

mit

$$\begin{cases} \mu \sim \psi^* \psi \\ \mathfrak{j} \sim \dfrac{1}{2i\lambda}(\psi^* \operatorname{\mathfrak{grad}} \psi - \psi \operatorname{\mathfrak{grad}} \psi^*). \end{cases} \tag{8}$$

Wenn V sich nur langsam von Ort zu Ort ändert, so können wir genähert noch Wellen der Form (5) haben. Ersetzen wir (5) durch eine Wellengruppe mit schmalem Wellenzahlband, die eine örtlich begrenzte Anhäufung von Materie wiedergibt, so hat diese eine Gruppengeschwindigkeit, die immer $\mathfrak{q}/\lambda$ ist, also gemäß (3) so durch das Potential bestimmt ist wie die Geschwindigkeit eines elektrisch geladenen Teilchens. Die Bewegung von Wellengruppen gemäß (6) stimmt also überein mit der Bewegung von gröberen Teilchen.

Wir wollen dies noch dadurch bestätigen, daß wir aus der Wellengleichung (6) die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{x} = -e\frac{\partial V}{\partial x} \tag{9}$$

für eine räumlich begrenzte Wellengruppe ausrechnen. Da die Wellengruppe eine Ausdehnung hat, werden wir statt der Koordinaten x den Mittelwert

$$\bar{x} = \int \psi^* x \psi \, d\tau$$

betrachten (den in (8) offengelassenen Faktor vorübergehend

gleich 1 setzend). Die Berechnung (nach Ehrenfest) liefert für die Bewegung dieser mittleren Stelle:

$$\dot{\bar{x}} = \int (\dot{\psi}^* x \psi + \psi^* x \dot{\psi})\, \mathrm{d}\tau,$$

gemäß (6):

$$\dot{\bar{x}} = \frac{i}{2\lambda} \int (\psi^* \cdot x \cdot \Delta\psi - \psi \cdot x \cdot \Delta\psi^*)\, \mathrm{d}\tau,$$

unter Beachtung von

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi x \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\right) = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} + \psi^* x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi x \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}$$

und ähnlichen Beziehungen folgt ($\psi = 0$ in großem Abstand):

$$\dot{\bar{x}} = \frac{1}{2i\lambda} \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\right) \mathrm{d}\tau.$$

Dies wundert uns nicht, da

$$\psi^* \psi \text{ und } (\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*)/2i\lambda$$

im Verhältnis von Dichte und Stromdichte stehen. Wir rechnen weiter:

$$\ddot{\bar{x}} = \frac{1}{2i\lambda} \int \left(\dot{\psi}^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \dot{\psi} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial \dot{\psi}}{\partial x} - \psi \frac{\partial \dot{\psi}^*}{\partial x}\right) \mathrm{d}\tau,$$

woraus durch Anwendung der Regel für Differentiation von Produkten

$$\ddot{\bar{x}} = \frac{1}{i\lambda} \int \left(\dot{\psi}^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \dot{\psi} \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\right) \mathrm{d}\tau$$

folgt. Gemäß (6) wird dies:

$$\ddot{\bar{x}} = -\frac{1}{2\lambda^2} \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \Delta\psi + \frac{\partial \psi}{\partial x} \Delta\psi^*\right) \mathrm{d}\tau + \frac{\zeta}{\lambda} \int \left(V \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} + V \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\right) \mathrm{d}\tau$$

und bei weiterer Anwendung der Differentiationsregel für Produkte:

$$\ddot{\bar{x}} = -\frac{\zeta}{\lambda} \int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi\, \mathrm{d}\tau.$$

Da wir das Integral als Mittelwert der Ableitung von V ansehen können, haben wir

$$\lambda \ddot{\bar{x}} = -\zeta \overline{\frac{\partial V}{\partial x}}, \tag{10}$$

worin ζ/λ das Verhältnis Ladung/Masse ist. Für eng begrenzte Anhäufungen von Materie können die Mittelwerte als Werte von x und $\partial V/\partial x$ angesehen werden, und wir haben (9). Bei sehr eng begrenzten Anhäufungen macht sich das Auseinanderlaufen der Materie bemerkbar.

Wir vermerken auch hier die formale Analogie der Gleichungen (3) und (6) des Wellenbildes zu der Energiegleichung (e ist Teilchenladung)

$$E - eV - \frac{\mathfrak{p}^2}{2m} = 0 \tag{11}$$

des Teilchenbildes. Es entspricht sich gemäß (3):

$$E \to \omega, \qquad \mathfrak{p} \to \mathfrak{q}, \qquad m \to \lambda, \qquad e \to \zeta$$

und gemäß (6):

$$E \to i\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathfrak{p} \to \frac{1}{i}\nabla\cdot, \qquad m \to \lambda, \qquad e \to \zeta$$

oder mit $m = \hbar\lambda$:

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathfrak{p} \to \frac{\hbar}{i}\nabla, \qquad m = \hbar\lambda, \qquad e = \hbar\zeta.$$

Wir können statt (6) dann auch

$$i\hbar\dot{\psi} - eV\psi + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = 0 \tag{12}$$

schreiben; in der anschaulichen Feldtheorie der Materie, die wir hier treiben, haben aber nur die Quotienten $m/\hbar$ und $e/\hbar$ physikalische Bedeutung.

44. Eigenschwingungen

Eine der Hoffnungen de Broglies bei der Einführung des Wellenbildes der Materie war, die diskreten Strahlungsfrequenzen der atomaren Systeme durch Eigenschwingungen der Materie anschaulich zu verstehen.

Wieweit diese Hoffnung sich erfüllt, studieren wir zunächst an einem *Beispiel*. Im eindimensionalen Modell soll sich Materie ohne äußere Kräfte ($V = 0$) in einem begrenzten Gebiet $0 < x < a$ aufhalten. Die „starren Wände“ bei $x = 0$ und $x = a$ können wir so verwirklicht denken, daß dort

(bei angenommener positiver Ladung der Materie) das elektrische Potential V vom Wert Null auf kurzer Strecke auf einen sehr hohen Wert (sagen wir $V=\infty$) ansteigt (bei negativer Ladung, $\zeta<0$, steigt ζV sehr hoch an). Die Wellengleichung

$$i\dot{\psi}-\zeta V\psi+\frac{1}{2\lambda}\Delta\psi=0 \tag{1}$$

geht dann für das Innere des Gebietes $0<x<a$ in

$$i\dot{\psi}+\frac{1}{2\lambda}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=0 \tag{2}$$

über. Außerhalb des Gebietes $(0, a)$ muß $\psi=0$ sein; sonst müßte ψ wegen $V=\infty$ gemäß (1) unendlich groß werden. Lassen wir den Anstieg von V nicht streng in einem Punkt ($x=0$ und $x=a$), sondern auf einer kurzen Strecke erfolgen, so bedeutet (1) eine rasche Änderung der Ableitung $\partial\psi/\partial x$. Im Grenzfall, bei dem genau

$$V=\begin{cases} 0 & (0<x<a) \\ \infty & (x<0,\ a<x) \end{cases}$$

ist, ändert sich $\partial\psi/\partial x$ bei $x=0$ und $x=a$ unstetig, während ψ stetig bleibt, also dort Null wird. Es sind also die Lösungen der Gleichung (2) zu suchen, die bei $x=0$ und $x=a$ die „Randbedingungen" $\psi=0$ erfüllen. *Wir haben eine „Randwertaufgabe" vor uns.*

Wir suchen periodische Lösungen (stehende Wellen):

$$\psi=e^{-i\omega t}\,u(x) \tag{3}$$

($\omega>0$). Mit dem Ansatz (3) wird aus der Differentialgleichung (2)

$$\omega u+\frac{1}{2\lambda}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}=0 \tag{4}$$

mit den Randbedingungen $u=0$ für $x=0$ und $x=a$. Die Gleichung (4) wird allgemein gelöst durch

$$u=A\sin\sqrt{2\lambda\omega}\,x+B\cos\sqrt{2\lambda\omega}\,x. \tag{5}$$

Die Randbedingungen werden erfüllt durch

$$u=A\sin\pi n\frac{x}{a}\qquad n=1,2,3\,\ldots. \tag{6}$$

Die möglichen periodischen Bewegungen der Materie werden also durch

$$(7) \qquad \psi = A e^{-i\omega t} \sin \sqrt{2\lambda\omega}\, x$$

mit

$$(8) \qquad \omega = \frac{\pi^2}{2\lambda a^2} n^2 \qquad n = 1, 2, 3 \ldots$$

wiedergegeben. Wir erhalten in der Tat stehende Wellen mit diskreten Eigenfrequenzen. Wir haben innerhalb des Gebietes $(0, a)$ das elektrische Potential V Null gesetzt. Das ist nur richtig, wenn die Materie (7) selbst keine elektrische Wirkung ausübt, also nur im Grenzfall sehr kleiner Amplitude A oder sehr geringer Materiemenge. Im allgemeinen Fall größerer Materiemenge wird die Materie durch ihre Ladung das elektrische Feld beeinflussen gemäß der Poissonschen Gleichung

$$\Delta V = -\varrho$$

(Elektrik, Abschnitt 9); die Eigenfrequenzen werden damit von der Menge der Materie oder der Amplitude der Schwingungen abhängig. Unser vollständiges Ergebnis muß also lauten: *Es gibt stehende Wellen, deren Eigenfrequenzen von der Menge der Materie abhängt; im Grenzfall verschwindender Menge sind die Eigenfrequenzen*:

$$(8) \qquad \omega = \frac{\pi^2}{2\lambda a^2} n^2 \qquad n = 1, 2, 3 \ldots .$$

Wenn wir die Materieart statt durch λ durch die Masse m der entsprechenden Elementarteilchen kennzeichnen

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{m},$$

so sind die Frequenzen

$$(9) \qquad \omega = \frac{\pi^2 \hbar}{2 m a^2} n^2, \qquad \nu = \frac{h}{8 m a^2} n^2.$$

Mit dem Korrespondenzprinzip hatten wir (Abschnitt 22) die Bewegung eines Teilchens der Masse m zwischen Wänden bei $x = 0$ und $x = a$ behandelt. Wir fanden die diskreten Energien

$$(10) \qquad E = \frac{h^2}{8 m a^2} n^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m a^2} n^2.$$

Die Strahlungsfrequenzen waren Differenzen der Größen (9). Das gilt aber nur, wenn ein einziges Teilchen im Gebiet anwesend ist. Bei mehr Teilchen ist die Wechselwirkung der Teilchen zu berücksichtigen. Unser vollständiges Ergebnis nach dem Korrespondenzprinzip muß also lauten: *Es gibt diskrete Energien, deren Wert von der Teilchenzahl abhängt; für ein einziges Teilchen gilt* (10).

Wenn auch das anschauliche Wellenbild diskrete Eigenschwingungen liefert, so ist das Ergebnis doch nicht identisch mit dem Ergebnis des auf das Teilchenbild angewandten Korrespondenzprinzips. *Die quantentheoretischen Frequenzen des Systems mit einem einzigen Teilchen haben* aber *eine enge Beziehung zu den Eigenfrequenzen des anschaulichen Wellenbildes im Grenzfall dünner Materie*; die quantentheoretischen Frequenzen sind nämlich Differenzen dieser Eigenfrequenzen.

Gehen wir von unserem Beispiel *zum allgemeinen eindimensionalen Fall* eines vorgegebenen Kraftfeldes $V(x)$ über, so ist im Wellenbild (positive Ladung) die Gleichung

$$i\dot{\psi} - \zeta V \psi + \frac{1}{2\lambda}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0 \tag{11}$$

zu lösen. Für periodische Felder

$$\psi = e^{-i\omega t} u(x)$$

bedeutet das

$$(\omega - \zeta V)\, u + \frac{1}{2\lambda}\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}x^2} = 0. \tag{12}$$

Da mit $u(x)$ auch $Au(x)$ eine Lösung ist, ist die eine der beiden Integrationskonstanten ein solcher Faktor A. Bei gegebenem Wert von ω gibt es also abgesehen von A eine einparametrige Lösungsschar. Die Lösung ist (bis auf A) eindeutig bestimmt, wenn der Wert Null von u für eine Stelle x_1 vorgegeben ist, und nur für bestimmte Werte von ω gibt es eine (von Null verschiedene) Lösung, wenn der Wert Null von u für zwei Stellen x_1 und x_2 festliegt, also etwa zwei Randwerte Null vorgegeben sind. Es gibt Eigenschwingungen mit diskreten Frequenzen, wenn für die Wellengröße ψ zwei Randbedingungen $\psi = 0$ vorgeschrieben sind. Eine Randbedingung $\psi = 0$ tritt z. B. auf, wenn ζV am Rande eines Gebietes unendlich hoch wird („Wand"). Wenn in einem ins

Unendliche reichenden Gebiet durchweg $\zeta V > \omega$ ist, so kann nach (12) ψ nur dann endlich bleiben, wenn im Unendlichen $\psi = 0$ ist; auch hier liegt also eine Randbedingung $\psi = 0$ vor. Bei den Verläufen der Abb. 34, wo außerhalb eines endlichen Gebietes beiderseits $\zeta V > \omega$ ist, treten also Randwertaufgaben und diskrete ω-Werte auf (ω ist als waagrechter Strich in das Diagramm eingezeichnet, in dem ζV die Ordinate ist). Bei solchen Potentialverläufen gibt die klassische Mechanik eines Teilchens periodische Bewegungen, wenn in einem Gebiet $eV < E$ und beiderseits dieses Gebietes $eV > E$ ist; das Korrespondenzprinzip gibt dann diskrete Energien. Auch in diesen allgemeineren Fällen sehen wir einen *Zusammenhang der*

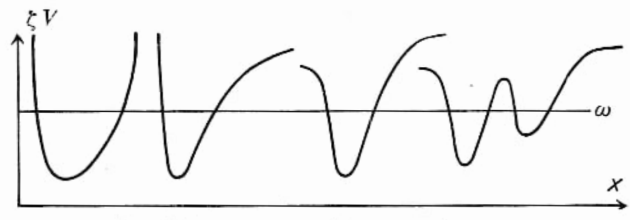


Abb. 34. Systeme mit Eigenschwingungen

Ergebnisse des Wellenbildes und des auf das Teilchenbild angewandten *Korrespondenzprinzips, indem beide diskrete Strahlungsfrequenzen liefern.* Genau deckt sich aber der Bereich der Bewegungen, die zu diskreten Frequenzen führen, bei Wellenbild und Korrespondenzprinzip nicht immer (Abschnitt 51).

Diese Zusammenhänge bedeuten aber nicht eine volle anschauliche Erklärung der diskreten Strahlungsfrequenzen atomarer Systeme. *Auf der anschaulichen Stufe des Wellenbildes kann man* zwar *die Möglichkeit diskreter Frequenzen verstehen.* Für den Vorgang im Einzelnen ist aber sicher wichtig, daß es sich um ein oder zwei oder drei Elementarteilchen handelt, wovon das anschauliche Wellenbild nicht Rechenschaft geben kann. Aber man kann *durch eine unanschauliche Abänderung des Wellenbildes zu einer Darstellung der Wirklichkeit* kommen, die dort eine ähnliche Rolle spielt, wie das Korrespondenzprinzip als Abänderung des anschaulichen Teilchenbildes (siebentes Kapitel).

Anhang zum sechsten Kapitel:

RELATIVISTISCHE BEHANDLUNG DES MATERIEFELDES

45. Materiewelle

Die Quantentheorie, die wir in den nächsten beiden Kapiteln behandeln wollen, beschränkt sich auf Bewegungen mit nicht zu hohen Geschwindigkeiten, auf den nichtrelativistischen Fall. Die „Schrödingergleichung", die wir zugrunde legen werden, wird sich auch an die Wellengleichung des Abschnittes 43 anschließen, die wir mit nichtrelativistischen Beziehungen zwischen Energie, Impuls und Geschwindigkeit erhalten haben. Trotzdem lohnt sich eine Betrachtung der Materiewelle im Rahmen der Relativitätstheorie. Die Beziehungen werden durchsichtiger und zwangsläufiger. Auf diesem Wege hat auch de Broglie vor jeder Erfahrung über Materiewellen ihre Grundgleichungen angegeben. Wir wollen darum jetzt eine *anschauliche Wellen- und Feldtheorie der Materie unter Berücksichtigung der Relativitätstheorie* treiben.

Die Forderung, daß die allgemeinen Gesetze der Physik für alle (geradlinig, gleichförmig und parallel gegeneinander bewegten) Inertialsysteme gelten und kein besonderes Inertialsystem (etwa als „ruhend") auszeichnen sollen, läßt sich nur unter Aufgabe der naiven Raum-Zeit-Vorstellung aufrechterhalten. Nach der neuen Auffassung der Relativitätstheorie (Elektrik, Abschnitt 64–67) ist es vom Bezugssystem abhängig, ob zwei Ereignisse gleichzeitig sind oder nicht, die Länge eines Maßstabs (Atomabstand in einem bestimmten Kristallgitter) und die Periode einer Uhr (Schwingungsdauer einer Spektrallinie) sind vom Bezugssystem abhängig. Bewegt sich ein Bezugssystem $\Sigma\,(x, y, z, t)$ mit der Geschwindigkeit v in der x-Richtung gegen ein „ruhendes" Bezugssystem $\bar{\Sigma}\,(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t})$, so daß der Punkt $x = y = z = 0$ im Augenblick $t = 0$ (des einen) und $\bar{t} = 0$ (des anderen Bezugssystems) mit dem Punkt $\bar{x} = \bar{y} = \bar{z} = 0$

zusammenfällt, so wird vom ruhenden Bezugssystem auf das bewegte mit einer „Lorentz-Transformation" umgerechnet:

$$(1)\qquad \begin{cases} \bar{x} = \dfrac{x + vt}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}} \\ \bar{y} = y \\ \bar{z} = z \\ c\bar{t} = \dfrac{\dfrac{v}{c}x + ct}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}\,. \end{cases}$$

Die Größe $\bar{x}^2 - c^2\bar{t}^2$ geht in $x^2 - c^2t^2$ über, allgemein ist $\mathfrak{r}^2 - c^2t^2$ oder, wenn wir die spezielle Festlegung der Anfangspunkte vermeiden wollen, $d\mathfrak{r}^2 - c^2 dt^2$ eine Invariante.

Mit Hilfe der Lorentz-Transformation können wir die Beziehung zwischen Wellenzahl und Frequenz einer Materiewelle vollständiger ableiten als im Abschnitt 39; wir setzen dabei den experimentellen Zusammenhang von $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{q}$ nicht voraus. Vom einfachsten denkbaren Wellenvorgang

$$\psi = a\cos(-c\varkappa t) \qquad \text{oder} \qquad \psi = a e^{-ic\varkappa t}$$

nehmen wir an, daß er ruhender homogener Materie entspricht, $\varkappa$ soll eine, vielleicht von der Materieart abhängige, Konstante sein. Materie, die im Bezugssystem Σ ruht, stellen wir also durch

$$(2)\qquad \psi = a\cos(-c\varkappa\bar{t}) \qquad \text{oder} \qquad \psi = a e^{-ic\varkappa\bar{t}}$$

dar. Von einem System Σ aus gesehen, das sich mit der Geschwindigkeit $-v$ in der x-Richtung gegen Σ bewegt, hat die Materie die Geschwindigkeit v in der x-Richtung. Gemäß (1) rechnen wir aus ($-v$ für v)

$$\psi = a\cos(-\omega t + qx) \qquad \text{oder} \qquad \psi = a e^{-i\omega t + iqx}$$

mit

$$\frac{\omega}{c} = \frac{\varkappa}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}\,, \qquad q = \frac{\varkappa\dfrac{v}{c}}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}\,, \qquad \frac{\omega^2}{c^2} - q^2 = \varkappa^2\,.$$

Einheitlich zusammengesetzte, homogene Materie, die gleichförmig mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ *strömt, wird durch die Welle*

$$\psi = a\cos(-\omega t + \mathfrak{q}\mathfrak{r}) \quad \textit{oder} \quad \psi = e^{-i\omega t + i\mathfrak{q}\mathfrak{r}} \tag{3}$$

erfaßt, wobei

$$\frac{\omega}{c} = \frac{\varkappa}{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}, \qquad \mathfrak{q} = \frac{\varkappa\frac{\mathfrak{v}}{c}}{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}, \qquad \frac{\omega^2}{c^2} - \mathfrak{q}^2 = \varkappa^2 \tag{4}$$

und $\varkappa$ *eine der Materieart eigentümliche Konstante ist.* Zur Probe rechnen wir die Gruppengeschwindigkeit $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}q$ aus. Es wird nach (4):

$$\omega\,\mathrm{d}\omega = c^2 q\,\mathrm{d}q$$

$$\frac{\omega}{q}\cdot\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q} = c^2,$$

das Produkt aus Phasen- und Gruppengeschwindigkeit ist c^2 und schließlich

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q} = \frac{c^2 q}{\omega} = v, \tag{5}$$

wie es sein muß. Die Phasengeschwindigkeit ist größer als die Lichtgeschwindigkeit. Für nicht zu große Werte von v kann in (5) der Nenner ω durch den Wert $c\varkappa$ für $v=0$ ersetzt werden, so erhalten wir

$$\mathfrak{v} = c\frac{\mathfrak{q}}{\varkappa},$$

die nichtrelativistische Näherung des Abschnittes 39 ($\varkappa = c\lambda$). Die Abweichung der relativistischen Beziehung (4) zwischen $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{q}$ von der nichtrelativistischen Beziehung ist für große Geschwindigkeiten experimentell bestätigt.

Die Forderung, daß die allgemeinen Gesetze der Physik für alle Inertialsysteme gelten, wird durch die Annahme erfüllt, daß diese Gesetze invariant seien gegenüber Lorentz-Transformationen. Da die direkte Ausrechnung mittels der Lorentz-Transformation schwerfällig ist (wie auch Koordinatentransformationen, die gewöhnlichen Drehungen entsprechen, schwerfällig sind), benutzen wir zum Nachprüfen solcher

Invarianz ein Verfahren, das auch bei anderen Invarianzeigenschaften der Naturgesetze geläufig ist. Die Naturgesetze sind invariant gegen Verschiebung, Drehung und Spiegelung des Koordinatensystems, und diese Invarianz wird gewöhnlich dadurch zum Ausdruck gebracht, daß man die Vektorschreibweise benutzt, also Skalare, polare Vektoren, axiale Vektoren, Tensoren unterscheidet. Ein polarer Vektor kann als Gesamtheit von drei Komponenten a_x, a_y, a_z definiert werden, die sich bei homogener linearer Transformation der Koordinaten x, y, z (es genügen auch die orthogonalen Transformationen Drehung und Spiegelung) wie diese Koordinaten transformieren. Bei der Prüfung oder Gewährleistung der geforderten Invarianz spielen die „invarianten Bildungen", wie inneres Produkt $\mathfrak{a}\mathfrak{b}$, äußeres Produkt $\mathfrak{a} \times \mathfrak{b}$, Gradient usw. eine wichtige Rolle.

Zur Prüfung oder Gewährleistung der „Lorentzinvarianz" führen wir *Vierervektoren* ein (Elektrik, Abschnitt 67). Vier Komponenten a^0, a^1, a^2, a^3 (die Zahl oben ist Index, nicht Exponent) bilden einen Vierervektor, wenn sie bei homogenen linearen Transformationen – es genügen auch die Lorentz-Transformationen – der vier „Koordinaten" $x^0 = ct$, $x^1 = x$, $x^2 = y$, $x^3 = z$ sich wie diese transformieren. Zum Vierervektor (a^0, a^1, a^2, a^3) gehört die Invariante $-a^0a^0 + a^1a^1 + a^2a^2 + a^3a^3$; aus zwei Vierervektoren (a^0, a^1, a^2, a^3) und (b^0, b^1, b^2, b^3) läßt sich auch die Invariante $-a^0b^0 + a^1b^1 + a^2b^2 + a^3b^3$, das „innere Produkt" bilden. Ein Vierervektor (a^0, a^1, a^2, a^3) heißt *raumartig*, wenn $-a^0a^0 + a^1a^1 + a^2a^2 + a^3a^3$ positiv ist, und *zeitartig*, wenn $a^0a^0 - a^1a^1 - a^2a^2 - a^3a^3$ positiv ist. Im ersten Falle gibt es eine Lorentz-Transformation, die aus (a^0, a^1, a^2, a^3) einen Vektor herstellt, der die zeitliche Komponente Null hat; im zweiten Falle gibt es eine Lorentz-Transformation, die einen Vektor herstellt, dessen räumliche Komponenten Null sind. Neben der Schreibweise (a^0, a^1, a^2, a^3) benutzen wir auch die leicht verständliche Schreibweise $(a^0, \mathfrak{a})$; den Zeit-Orts-Vektor (ct, x, y, z) schreiben wir auch $(ct, \mathfrak{r})$. Invariante sind dann $-a^0a^0 + \mathfrak{a}^2$, $-a^0b^0 + \mathfrak{a}\mathfrak{b}$, $-c^2t^2 + \mathfrak{r}^2$. (Im Abschnitt 65 der Elektrik

sind Komponenten a_1, a_2, a_3, a_4 eingeführt worden, die sich wie x, y, z, ict transformieren, so daß die Invariante $\sum_n a_n^2$ lautet. Es ist $a_4 = ia^0$, die übrigen Komponenten sind die gleichen.)

Die de Brogliesche Beziehung

$$\frac{\omega^2}{c^2} - \mathfrak{q}^2 = \varkappa^2 \tag{6}$$

zwischen Frequenz und Wellenzahl kann ohne Benutzung der Lorentz-Transformation (1) folgendermaßen abgeleitet werden. Einer einheitlichen, einheitlich strömenden Materie ordnen wir eine ideale Welle

$$\psi = a \cos(-\omega t + \mathfrak{q}\mathfrak{r})$$

zu, wo $\mathfrak{q}$ die Richtung der Strömung haben soll. Die Phase $-\omega t + \mathfrak{q}\mathfrak{r}$ muß eine Invariante sein. In dem Ausdruck erkennen wir ein inneres Produkt, der Vierervektor $(ct, \mathfrak{r})$ wird durch $(\omega/c, \mathfrak{q})$ zur Invariante ergänzt; *$(\omega/c, \mathfrak{q})$ bildet einen Vierervektor.* Wenn im Falle ruhender Materie ψ nur von t abhängen soll, muß $(\omega/c, \mathfrak{q})$ ein zeitartiger Vierervektor sein. Die positive Invariante $(\omega/c)^2 - \mathfrak{q}^2$ setzen wir gleich $\varkappa^2$.

Beim Licht ist $(\omega/c)^2 - \mathfrak{q}^2 = 0$; die Folge davon ist $u = v = c$. Soll bei der Materie jede Gruppengeschwindigkeit unterhalb c vorkommen, so muß $\varkappa^2 > 0$ angenommen werden.

46. Beziehung zwischen Teilchenbild und Wellenbild

Wir können beim atomaren Geschehen Teilchenbild und Wellenbild der Materie im anschaulichen Sinne nicht gleichzeitig benutzen, wir können aber (wie im nichtrelativistischen Falle) eine Zuordnung von Größen des Teilchenbildes, wie Energie, Impuls, Masse von Elementarteilchen, zu Größen des Wellenbildes, wie Frequenz, Wellenzahl, Konstante $\varkappa$, aufsuchen. Dazu brauchen wir eine *relativistische Dynamik.*

Die Komponenten der Geschwindigkeit $\mathfrak{v} = d\mathfrak{r}/dt$ transformieren sich bei Lorentz-Transformationen kompliziert; es ist einfacher, den Vierervektor der Differentiale $c\,dt$, $d\mathfrak{r}$

zu betrachten. Wenn $\mathrm{d}t$ und $\mathrm{d}\mathfrak{r}$ einer wirklichen Bewegung entsprechen, so ist $(c\,\mathrm{d}t, \mathrm{d}\mathfrak{r})$ ein zeitartiger Vierervektor. Die Invariante schreiben wir

$$c^2 \mathrm{d}t^2 - \mathrm{d}\mathfrak{r}^2 = c^2 \mathrm{d}s^2 > 0 \tag{1}$$

und nennen $\mathrm{d}s$ das Differential der Eigenzeit des bewegten Körpers. Aus (1) folgt die Beziehung zwischen Eigenzeit und Zeit t:

$$\mathrm{d}s = \mathrm{d}t \sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}\,. \tag{2}$$

Statt der *Geschwindigkeit* $\mathfrak{v}$ führen wir den Vierervektor

$$(u^k) = \left(\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}s}, \frac{\mathrm{d}\mathfrak{r}}{c\,\mathrm{d}s}\right) \tag{3}$$

ein, der die Richtung der der Bewegung entsprechenden Linie im vierdimensionalen Raume der Koordinaten $(ct, \mathfrak{r})$ angibt. Er ist ein zeitartiger Vierervektor und hat die Invariante

$$u^0 u^0 - \mathfrak{u}^2 = 1\,. \tag{4}$$

Der Zusammenhang mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ ist durch

$$(u^0, \mathfrak{u}) = \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}, \frac{\mathfrak{v}}{c\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}\right) \tag{5}$$

gegeben. Für langsame Bewegung geht er in den Vierervektor $(1, \mathfrak{v}/c)$ über. Durch Multiplikation mit mc bilden wir den „*Vierervektor des Impulses*"

$$mc \cdot (u^0, \mathfrak{u}) = (p^0, \mathfrak{p}) = \left(\frac{mc}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}, \frac{m\mathfrak{v}}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}\right), \tag{6}$$

einen ebenfalls zeitartigen Vektor mit der Invariante

$$p^0 p^0 - \mathfrak{p}^2 = m^2 c^2\,. \tag{7}$$

m ist dabei eine dem Körper eigentümliche Konstante, die „Masse". (Dem Sprachgebrauch, der $m/\sqrt{1 - (\mathfrak{v}/c)^2}$ als Masse bezeichnet, schließen wir uns hier nicht an.) Die in $\mathfrak{p}$ zusammengefaßten räumlichen Komponenten des Impuls-

ierervektors gehen für langsame Bewegung in $m\mathfrak{v}$ über und können als relativistischer Ausdruck des Impulsvektors angesehen werden.

Der physikalischen Bedeutung von p^0 kommen wir durch Betrachtung der Beziehung (7) näher. p^0 und $\mathfrak{p}$ hängen von der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ des Massenpunktes ab; einer Änderung $\mathrm{d}\mathfrak{v}$ dieser Geschwindigkeit entsprechen Änderungen $\mathrm{d}p^0$ und $\mathrm{d}\mathfrak{p}$, für die aus (7)

$$p^0 \mathrm{d} p^0 = \mathfrak{p} \,\mathrm{d} \mathfrak{p}$$

und nach (6)

$$c \,\mathrm{d} p^0 = \mathfrak{v} \,\mathrm{d} \mathfrak{p}$$

folgt. Die Größe

$$\mathfrak{v} \,\mathrm{d} \mathfrak{p} = \mathrm{d} \mathfrak{r} \cdot \frac{\mathrm{d} \mathfrak{p}}{\mathrm{d} t}$$

(Kraft mal Weg) sehen wir als Differential der Arbeit an. $c\,\mathrm{d}p^0$ ist also Differential der kinetischen Energie

$$c \,\mathrm{d} p^0 = \mathrm{d} E = \mathfrak{v} \,\mathrm{d} \mathfrak{p} .$$

Wenn wir

$$c p^0 = E, \tag{8}$$

der Energie, setzen, verfügen wir über eine additive Konstante, indem wir der ruhenden Masse m die Energie mc^2 zuschreiben. Diese Annahme hat sich vielfach bewährt. Für langsame Bewegung muß die Energie die bekannte Abhängigkeit von der Geschwindigkeit haben. Durch Entwicklung nach Potenzen von $\mathfrak{v}^2/c^2$ errechnen wir in der Tat:

$$c p^0 = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}} = m c^2 + \frac{m}{2} \mathfrak{v}^2 + \dots . \tag{9}$$

Zwischen Energie und Impuls besteht jetzt die Beziehung

$$\frac{E^2}{c^2} - \mathfrak{p}^2 = m^2 c^2 . \tag{10}$$

Die relativistische Dynamik eines Massenpunktes läßt sich nun folgendermaßen aussprechen: *Zur Beschreibung benutzen wir den Impulsvektor* $\mathfrak{p}$ *und die* (unabhängig von

äußeren Kräften gebildete) *Energie E. Dabei ist* $(E/c,\ \mathfrak{p})$ *ein zeitartiger Vierervektor, der gemäß*

$$\left(\frac{E}{c},\ \mathfrak{p}\right) = \left(\frac{mc}{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}},\ \frac{m\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}\right) \tag{11}$$

von der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ *des Massenpunktes abhängt und damit die Invariante* (10) *hat. Die daraus folgende Beziehung*

$$\mathrm{d}E = \mathfrak{v}\,\mathrm{d}\mathfrak{p}$$

stimmt mit der nichtrelativistischen Dynamik überein. Bezeichnen wir auch hier die zeitliche Ableitung des Impulsvektors als Kraft, so gilt:

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}\mathfrak{p}}{\mathrm{d}t} = \mathfrak{K} \\[2ex] \dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \mathfrak{v}\,\mathfrak{K} \end{cases} \tag{12}$$

($\mathfrak{v}\,\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}$ bilden nicht etwa einen Vierervektor).

Wir gehen jetzt an die *Zuordnung von Größen des Teilchenbildes zu Größen des Wellenbildes.* Die Gleichung zwischen Energie und Impuls der Elementarteilchen

$$\frac{E^2}{c^2} - \mathfrak{p}^2 = m^2 c^2, \tag{10}$$

die $(E/c,\ \mathfrak{p})$ als zeitartigen Vierervektor zeigt, und die Gleichung zwischen Frequenz und Wellenzahl der Materiewellen

$$\frac{\omega^2}{c^2} - \mathfrak{q}^2 = \varkappa^2, \tag{13}$$

die $(\omega/c,\ \mathfrak{q})$ als zeitartigen Vierervektor zeigt, sind ganz entsprechend gebaut. Dies ermöglicht die Zuordnung der Größen E, $\mathfrak{p}$, mc der Elementarteilchen zu den Größen ω, $\mathfrak{q}$, $\varkappa$ des Wellenbildes:

$$E = \hbar\omega, \qquad \mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{q}, \qquad mc = \hbar\varkappa. \tag{14}$$

Für die Teilchengeschwindigkeit haben wir im Teilchenbild

$$v = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}p},$$

für die damit übereinstimmende Gruppengeschwindigkeit im Wellenbild

$$v = \frac{d\omega}{dq}\,.$$

Im Wellenbild ist $\varkappa$ eine der Materieart eigentümliche Konstante; die Gleichung

$$\varkappa = \frac{mc}{\hbar} \tag{15}$$

zeigt, wie sie mit der Konstante m zusammenhängt, die die Materieart im Teilchenbild kennzeichnet. Im Wellenbild hat $\varkappa$ eine anschauliche Bedeutung und kann durch Interferenzversuche gemessen werden; im Teilchenbild hat m eine anschauliche Bedeutung. Da man Interferenzen nicht nur mit Kathodenstrahlen hergestellt hat, sondern auch mit Strahlen, die im Teilchenbild aus Protonen bestehen, hat man die Gleichung (15) experimentell prüfen und bestätigen können.

Im *Grenzfall langsam bewegter Materie* gehen die Beziehungen (10) und (13) in die nichtrelativistischen Beziehungen über. (10) ist in Strenge gleichbedeutend mit:

$$\left(\frac{E}{c} + mc\right)\left(\frac{E}{c} - mc\right) = \mathfrak{p}^2;$$

für langsam bewegte Materie kann der erste Faktor durch $2\,mc$ ersetzt werden; das gibt

$$E = mc^2 + \frac{\mathfrak{p}^2}{2\,m}\,.$$

(13) ist gleichbedeutend mit

$$\left(\frac{\omega}{c} + \varkappa\right)\left(\frac{\omega}{c} - \varkappa\right) = \mathfrak{q}^2.$$

In nichtrelativistischer Näherung ist der erste Faktor $2\,\varkappa$; das gibt

$$\omega = c\varkappa + \frac{c\mathfrak{q}^2}{2\,\varkappa} \tag{16}$$

als Verschärfung der Gleichung (7) des Abschnittes 39.

Vergleichen wir das Verhalten der Materie mit dem des Lichtes, so haben wir dort im Teilchenbild (der Lichtquanten)

$$\frac{E^2}{c^2} - \mathfrak{p}^2 = 0$$

und im Wellenbild

$$\frac{\omega^2}{c^2} - \mathfrak{q}^2 = 0 .$$

Eine nichtrelativistische Näherung gibt es nicht. Geschwindigkeit der Teilchen und Gruppengeschwindigkeit der Wellen ist $v = c$. Ein Unterschied von Materie und Licht besteht darin, daß erstere im Teilchenbild Masse (Ruhmasse), im Wellenbild eine Konstante $\varkappa$ hat, während bei Licht Masse und $\varkappa$-Konstante null sind. Rasch bewegte Materie ist experimentell oft schwer von Lichtstrahlung zu unterscheiden (z. B. in der kosmischen Strahlung).

47. Wellengleichung

Auch bei der relativistischen Behandlung sehen wir die einfache Materiewelle

(1) $$\psi = a \cos(-\omega t + \mathfrak{q}\mathfrak{r}) \qquad \text{oder} \qquad \psi = a e^{-i\omega t + i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}$$

mit der Beziehung

(2) $$\frac{\omega^2}{c^2} - \mathfrak{q}^2 - \varkappa^2 = 0$$

als speziellen Fall eines Materiefeldes an. Wie wir beim Licht

$$\frac{\omega^2}{c^2} - \mathfrak{q}^2 = 0$$

mit der Wellengleichung

$$-\frac{1}{c^2}\ddot{\psi} + \Delta\psi = 0$$

erhalten, so können wir die Beziehung (2) der Materie aus einer Wellengleichung

(3) $$-\frac{1}{c^2}\ddot{\psi} + \Delta\psi - \varkappa^2\psi = 0$$

erhalten, wenn wir für ψ die ebene Welle (1) setzen. *Diese*

Gleichung (3) *sehen wir jetzt als Grundlage einer Theorie der kräftefreien Materie im Feld- oder Wellenbild an.*

Aus der relativistischen Wellengleichung (3) können wir die uns schon bekannte nichtrelativistische Näherung (Abschnitt 41) ableiten, die zur Behandlung langsam bewegter Materie ausreicht. Durch Aufspaltung der Beziehung (2) für die ebene Welle in

$$\left(\frac{\omega}{c}+\varkappa\right)\left(\frac{\omega}{c}-\varkappa\right)-\mathfrak{q}^2=0$$

erhalten wir wegen $\omega \approx c\varkappa$ genähert

$$2\varkappa\left(\frac{\omega}{c}-\varkappa\right)-\mathfrak{q}^2=0$$

$$\omega = c\varkappa + \frac{c}{2\varkappa}\,\mathfrak{q}^2 .$$

Die Wellengleichung (3) entsprechend aufspaltend, gelangen wir zu

$$\left(\frac{i\partial}{c\partial t}+\varkappa\right)\left(\frac{i\partial}{c\partial t}-\varkappa\right)\psi+\Delta\psi=0 . \tag{4}$$

Für eine ebene Welle

$$\psi = a\,e^{-i\omega t+i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}, \tag{5}$$

die langsam bewegter Materie entspricht ($\omega \approx c\varkappa$), kann der erste Operator-Faktor in (4) durch $2\varkappa$ ersetzt werden; mit dem Ansatz

$$\psi = a\cos\left(-\omega t+\mathfrak{q}\mathfrak{r}\right) \tag{6}$$

kommen wir jedoch nicht weiter. Wir beschränken uns daher auf die komplexe Darstellung (5) und betrachten als nichtrelativistischen Fall eines Materiefeldes etwas, das durch $\psi(t, \mathfrak{r})$ dargestellt wird und bei dem die Abhängigkeit von t genähert durch den Faktor $e^{-ic\varkappa t}$ angegeben wird. Genau gesagt: es sei

$$\psi = e^{-ic\varkappa t}\,\varphi(t, \mathfrak{r}), \tag{7}$$

wo φ sich nur langsam mit der Zeit ändert (Frequenzen klein gegen $c\varkappa$). Wir können dann (4) durch

$$2\varkappa\left(\frac{i\partial}{c\partial t}-\varkappa\right)\psi+\Delta\psi=0$$

ersetzen, was mit (7) auf

$$\frac{2\varkappa i}{c}\dot{\varphi}+\Delta\varphi=0$$

$$i\dot{\varphi}+\frac{c}{2\varkappa}\Delta\varphi=0 \tag{8}$$

führt in Übereinstimmung mit der Gleichung des Abschnittes 41 ($\varkappa = c\lambda$). Die Beziehung

$$\omega=\frac{c}{2\varkappa}\mathfrak{q}^2,$$

die mit

$$\varphi=a e^{-i\omega t+i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}$$

aus (8) folgt, entspricht also der Abspaltung des Summanden $c\varkappa$ in der Frequenz von ψ.

Die relativistische Wellengleichung (3) entspricht mit der formalen Zuordnung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rightarrow E \qquad \frac{\hbar}{i}\nabla\rightarrow\mathfrak{p} \qquad \hbar\varkappa\rightarrow mc \tag{9}$$

der Gleichung

$$\frac{E^2}{c^2}-\mathfrak{p}^2-m^2c^2=0$$

des Teilchenbildes. In (9) müssen wir bei E und $\mathfrak{p}$ den Faktor i einmal im Zähler, einmal im Nenner anbringen, da

$$\left(-\frac{\partial}{c\partial t},\ \nabla\right)$$

sich als Vierervektor transformiert.

48. Materie im elektrischen Feld

Wir berücksichtigen jetzt wieder den Umstand, daß Materie vermöge ihrer elektrischen Ladung von einem elektrischen Felde beeinflußt wird. Für Wellengruppen definierter Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ ändert sich diese Geschwindigkeit, wenn die Wellengruppe in ein Gebiet anderen elektrischen Potentials V kommt.

$$\frac{\omega^2}{c^2}-\mathfrak{q}^2-\varkappa^2=0 \tag{1}$$

kann nicht für verschiedene Werte von V gelten, da wir an

$$\mathfrak{q} = \frac{\varkappa \mathfrak{v}}{c\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}$$

festhalten müssen. Da sich Wellengruppen genähert wie Teilchen verhalten sollen, und für diese

$$\left(\frac{E - eV}{c}\right)^2 - \mathfrak{p}^2 - m^2 c^2 = 0 \tag{2}$$

ist, liegt es nahe, (1) durch

$$\left(\frac{\omega}{c} - \eta V\right)^2 - \mathfrak{q}^2 - \varkappa^2 = 0 \tag{3}$$

zu ersetzen. Mit der Aufspaltung

$$\left(\frac{\omega}{c} - \eta V + \varkappa\right)\left(\frac{\omega}{c} - \eta V - \varkappa\right) - \mathfrak{q}^2 = 0$$

erhalten wir die schon bekannte nichtrelativistische Näherung (Abschnitt 43):

$$2\varkappa\left(\frac{\omega}{c} - \eta V - \varkappa\right) - \mathfrak{q}^2 = 0$$

$$\frac{\omega}{c} - \eta V = \varkappa + \frac{1}{2\varkappa}\mathfrak{q}^2, \tag{4}$$

wo die additive Konstante $\varkappa$ weggelassen werden kann ($c\eta = \zeta$).

Als Wellengleichung, die mit dem Ansatz

$$\psi = a e^{-i\omega t + i\mathfrak{q}\mathfrak{r}} \tag{5}$$

bei konstantem V die Beziehung (3) liefert, bietet sich an:

$$\left(\frac{i\partial}{c\partial t} - \eta V\right)\left(\frac{i\partial}{c\partial t} - \eta V\right)\psi + \Delta\psi - \varkappa^2\psi = 0. \tag{6}$$

Diese Gleichung sehen wir auch für veränderliches V als Grundgleichung des Materiefeldes an.

Verweilen wir noch in einem Gebiete (genähert) konstanten Potentials V. Dann gibt es die Lösung (5) mit der Beziehung (3). Das läßt die beiden Möglichkeiten

$$\frac{\omega}{c} - \eta V = \pm\sqrt{\varkappa^2 + \mathfrak{q}^2},$$

also

$$\frac{\omega}{c} - \eta V \geqq \varkappa \tag{7}$$

$$\frac{\omega}{c} - \eta V \leqq -\varkappa \tag{8}$$

zu. Wählen wir das positive Vorzeichen (7) für die Welle (5), so nimmt, positives η vorausgesetzt (nach (3)) $\mathfrak{q}^2$ ab, wenn V zunimmt, die Materie verhält sich wie positiv geladene Materie. Wählen wir das negative Vorzeichen (8), so nimmt $\mathfrak{q}^2$ zu, wenn V zunimmt, wir haben negativ geladene Materie. Die eine Gleichung (6) umfaßt mit festem Wert von η Materie mit beiden Vorzeichen der elektrischen Ladung.

Elektrisch neutrale Materie wird nach dieser Gleichung in positive und negative zerlegt, wenn sie in ein elektrisches Feld kommt. Da erfahrungsgemäß für Elementarteilchen nur die Ladungen e und $-e$ vorkommen, kann (gemäß $e = \hbar c \eta$) η zum Unterschied von $\varkappa$ als universelle Konstante angesehen werden. Die Behandlung von Materie mit beiden Ladungsvorzeichen durch eine einzige Gleichung ist z. B. wichtig für das Verständnis der Materieerzeugung, des Entstehens positiv und negativ geladener Materie in gewissen elektrischen Feldern, auch aus Licht. Für uns hier, die wir die Gleichung doch nur auf die negativ geladene Materie im Innern der Atome (die im Teilchenbild Elektronen heißt) oder auf die positive Materie von Ionenstrahlen anwenden, die dann doch verschiedenes $\varkappa$ erfordern, ist der genannte Umstand nicht so wichtig. Wir können den beiden Ladungsvorzeichen auch dadurch Rechnung tragen, daß wir stets $\omega/c - \eta V$ positiv annehmen und für η beide Vorzeichen zulassen (solange positive Materie sich nicht in negative umwandeln kann oder Materien mit beiden Ladungsvorzeichen entstehen können – ein Vorgang, der in der Tat vorkommt und mittels (6) behandelt werden kann).

Daß die Materie nicht durch eine reelle Feldgröße ψ dargestellt werden kann, daß man vielmehr eine *komplexe Feldgröße* ψ (oder, was dasselbe ist, zwei reelle Feldgrößen) braucht, kann auch folgendermaßen eingesehen werden. Da Materie elektrisch geladen sein kann, muß es möglich sein,

aus der Grundgleichung des Feldes den Erhaltungssatz der elektrischen Ladung

$$\dot{\varrho} + \operatorname{div} \mathfrak{s} = 0 \tag{9}$$

abzuleiten. Dabei muß $(\varrho, \mathfrak{s}/c)$ ein Vierervektor sein, der sich durch die Feldgröße ψ ausdrücken läßt. Das muß schon bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes gelten. Wir versuchen daher, aus der Feldgleichung für $V = 0$

$$-\frac{1}{c^2}\ddot{\psi} + \Delta\psi - \varkappa^2\psi = 0$$

den Erhaltungssatz (9) abzuleiten. Aus ψ können wir den Vierervektor

$$\left(-\frac{1}{c}\dot{\psi},\ \operatorname{grad}\psi\right)$$

bilden, der aber für Ladung und Strom nicht in Frage kommt, da diese mit der Intensität der Materiewellen, also mit Größen, die quadratisch in ψ sind, zusammenhängen müssen. Versuchen wir dementsprechend

$$\left(-\frac{1}{c}\psi\dot{\psi},\ \psi\operatorname{grad}\psi\right),$$

so wird

$$\frac{\partial}{c\,\partial t}\left(-\frac{1}{c}\psi\dot{\psi}\right) + \operatorname{div}(\psi\operatorname{grad}\psi)$$
$$= -\frac{1}{c^2}\dot{\psi}^2 + \operatorname{grad}\psi\operatorname{grad}\psi + \psi\left(-\frac{1}{c^2}\ddot{\psi} + \Delta\psi\right),$$

auf Grund der Feldgleichung

$$= -\frac{1}{c^2}\dot{\psi}^2 + \operatorname{grad}\psi\operatorname{grad}\psi + \varkappa^2\psi^2,$$

also nicht null. Einen anderen in Betracht kommenden Vierervektor kann man aus einem reellen ψ nicht bilden. Aus einem komplexen ψ jedoch kann man den reellen Vierervektor

$$\left(\varrho,\ \frac{\mathfrak{s}}{c}\right) \sim \left(\frac{i}{2c}(\psi^*\dot{\psi} - \psi\dot{\psi}^*),\ \frac{1}{2i}(\psi^*\operatorname{grad}\psi - \psi\operatorname{grad}\psi^*)\right)$$

bilden. Mit ihm folgt:

$$\frac{1}{c}\dot{\varrho} + \operatorname{div}\frac{\mathfrak{s}}{c} \sim \frac{1}{2i}\left[\psi^*\left(-\frac{1}{c^2}\ddot{\psi} + \Delta\psi\right) - \psi\left(-\frac{1}{c^2}\ddot{\psi}^* + \Delta\psi^*\right)\right],$$

aus den Feldgleichungen

$$-\frac{1}{c^2}\ddot{\psi} + \Delta\psi - \varkappa^2\psi = 0$$

$$-\frac{1}{c^2}\ddot{\psi}^* + \Delta\psi^* - \varkappa^2\psi^* = 0$$

also null. Die Ausdrücke

$$(10) \qquad \begin{cases} \varrho \sim \frac{i}{2c}(\psi^*\dot{\psi} - \psi\dot{\psi}^*) \\ \mathfrak{s} \sim \frac{c}{2i}(\psi^* \operatorname{grad}\psi - \psi \operatorname{grad}\psi^*) \end{cases}$$

stellen uns für $V = 0$ Ladungs- und Stromdichte dar. Der weggelassene Faktor richtet sich danach, welche Dimension wir der Feldgröße ψ geben wollen. Befriedigend ist, daß in den Ausdrücken (10) die rasche Veränderlichkeit mit der Zeit, die doch nicht beobachtbar ist, verschwindet. Für $V \neq 0$ sind die Ausdrücke (10) etwas abzuändern. Da wir später im wesentlichen nur die nichtrelativistische Näherung benutzen werden, sparen wir uns jetzt die Rechnung.

Die *nichtrelativistische Näherung* erhalten wir aus (6) oder der gleichbedeutenden Beziehung

$$\left(\frac{i\partial}{c\partial t} - \eta V + \varkappa\right)\left(\frac{i\partial}{c\partial t} - \eta V - \varkappa\right)\psi + \Delta\psi = 0$$

bei positiver elektrischer Ladung mit

$$(11) \qquad \psi = e^{-ic\varkappa t}\varphi,$$

wo φ nur schwach von t abhängen soll und wo auch ηV klein gegen $\varkappa$ sein soll:

$$2\varkappa\left(\frac{i\partial}{c\partial t} - \eta V - \varkappa\right)\psi + \Delta\psi = 0$$

$$2\varkappa\left(\frac{i\partial}{c\partial t} - \eta V\right)\varphi + \Delta\varphi = 0.$$

Die nichtrelativistische Wellengleichung für positiv geladene Materie lautet

$$(12) \qquad i\dot{\varphi} - c\eta V\varphi + \frac{c}{2\varkappa}\Delta\varphi = 0.$$

Für negativ geladene Materie haben wir entweder

$$\psi = e^{+i c \varkappa t}\,\varphi$$

zu setzen und η beizubehalten oder (11) zu lassen und η negativ zu wählen. Wir wählen den zweiten Weg und benutzen *auch für negativ geladene Materie die Gleichung* (12), jetzt mit $\eta < 0$.

In nichtrelativistischer Näherung gehen die Ausdrücke (10) für Ladung und Strom bei $V = 0$ mittels

$$\psi = e^{-i c \varkappa t}\,\varphi$$

in

$$(13) \qquad \begin{cases} \varrho \sim \varkappa \varphi^* \varphi \\ \mathfrak{s} \sim \dfrac{c}{2i}\,(\varphi^* \operatorname{\mathfrak{grad}} \varphi - \varphi \operatorname{\mathfrak{grad}} \varphi^*) \end{cases}$$

über. Wir überzeugen uns, daß aus der nichtrelativistischen Gleichung (12)

$$\dot{\varrho} + \operatorname{div} \mathfrak{s} = 0$$

folgt (mit $V = 0$ und $V \neq 0$). Bei negativ geladener Materie ist unter Benutzung von (12)

$$(14) \qquad \begin{cases} \varrho \sim -\varkappa \varphi^* \varphi \\ \mathfrak{s} \sim -\dfrac{c}{2i}\,(\varphi^* \operatorname{\mathfrak{grad}} \varphi - \varphi \operatorname{\mathfrak{grad}} \varphi^*) \end{cases}$$

zu setzen.

In nichtrelativistischer Näherung werden die Dichten der elektrischen Ladung und des Stromes durch (13) und (14) ausgedrückt. Sie entsprechen den früheren Ausdrücken für Materiedichte und Dichte des Materiestromes (Abschnitt 41 und 43); in nichtrelativistischer Näherung unterscheiden sich eben elektrische Ladung und elektrischer Strom von Masse und Massenstrom nur durch den Faktor Ladung/Masse.

Wir haben bisher davon abgesehen, daß die Materie auch durch ein magnetisches Feld beeinflußt werden kann. Unter Beachtung der Lorentzinvarianz ergibt sich die dazu notwendige Ergänzung der Grundgleichung (6) zwangsläufig. Elektrisches und magnetisches Feld können nämlich zusammen durch den Vierervektor $(V, \mathfrak{A})$ aus skalarem Potential V

und Vektorpotential $\mathfrak{A}$ erfaßt werden. Da $(i\partial/c\partial t,\ \partial/i\partial x,\ \partial/i\partial y,\ \partial/i\partial z)$ ebenfalls ein Vierervektor ist, kann es gemäß (6) nur heißen:

$$(15)\qquad \left\{-\left(\frac{\partial}{c\partial t}+i\eta V\right)^2+\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\eta A_x\right)^2+\left(\frac{\partial}{\partial y}-i\eta A_y\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial z}-i\eta A_z\right)^2-\varkappa^2\right\}\psi=0\,.$$

Als nichtrelativistische Näherung ergibt sich daraus

$$(16)\qquad i\dot{\psi}-\zeta V\psi+\frac{1}{2\lambda}\left[\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\eta A_x\right)^2+\left(\frac{\partial}{\partial y}-i\eta A_y\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial z}-i\eta A_z\right)^2\right]\psi=0\,.$$

Durch das Hinzukommen von $\mathfrak{A}$ wird der Ausdruck für die Stromdichte etwas abgeändert.

Siebentes Kapitel

QUANTENMECHANIK DES EINTEILCHENSYSTEMS

49. Schrödingergleichung

Zur quantentheoretischen Behandlung eines atomaren Systems kamen wir früher (im vierten Kapitel) vom Teilchenbild der Materie her. Das zunächst anschauliche Bild eines mechanischen Systems von Elementarteilchen änderten wir in unanschaulicher Weise durch das Korrespondenzprinzip ab, um der Existenz des Wirkungsquantums Rechnung zu tragen. Von einer Verschärfung des Korrespondenzprinzips erwarteten wir, daß sie die Quantenmechanik darstellte. Inzwischen haben wir eingesehen (Abschnitt 40), daß die Rolle des Wirkungsquantums in der Natur darin besteht, daß es die gegenseitige Begrenzung des Teilchenbildes und des Wellenbildes der Materie (und des Lichtes) ausdrückt. So können wir hoffen, auch *vom Wellenbild der Materie her zur Quantenmechanik* zu kommen. Wir wollen darum jetzt vom

anschaulichen Wellen- oder Feldbild ausgehen und dieses in unanschaulicher Weise abändern, um mit Hilfe des Wirkungsquantums der Existenz der Elementarteilchen Rechnung zu tragen; dabei beschränken wir uns auf den nichtrelativistischen Fall. Wir versuchen also, das schon im Abschnitt 41 angedeutete logische Schema durchzuführen:

Klassisches Teilchenbild — Anschauliches Feldbild

↘ ↙

h, Korrespondenz — Elementarteilchen

↘ ↙

Quantenmechanik.

Diese Aufgabe läßt sich für Systeme mit einem einzigen Teilchen auf Grund der bisherigen Betrachtungen leicht lösen. So kommen wir zu einer Quantenmechanik des Einteilchensystems. Wollen wir Anwendungen auf das Atom machen, so haben wir eines der Elektronen als Teilchen zu behandeln und die Wirkung der übrigen Elektronen mit der des Kerns zusammen durch ein Kraftfeld anzunähern (wie wir es im Abschnitt 16 taten).

Wir gehen also von der anschaulichen Feldtheorie aus, in der keine Elementarteilchen vorkommen. In einem elektrischen Felde mit dem Potential V gilt für einheitliche Materie die im Abschnitt 43 begründete Feld- oder Wellengleichung. Dieses Potential V ist aber zum Teil Potential eines von außen angelegten Feldes (V_0), zum anderen Teil wird es durch die elektrische Ladung des Materiefeldes erzeugt. Für diesen zweiten Teil gilt nach der klassischen Elektrizitätslehre

$$\Delta (V - V_0) \sim -\varrho$$

(es ist jetzt gleichgültig, ob vor ϱ ein Faktor 4π steht oder nicht); darin ist die Ladungsdichte ϱ jetzt durch die Feldgröße ψ auszudrücken:

$$\varrho \sim \pm \psi^* \psi .$$

Die anschauliche Feldtheorie der Materie wird also *in den Gleichungen*

$$\text{(1)} \qquad \begin{cases} i\dot{\psi} - \zeta V \psi + \dfrac{1}{2\lambda} \Delta \psi = 0 \\ \Delta (V - V_0) \sim \pm \psi^* \psi \end{cases}$$

zusammengefaßt. Für sehr geringe Materiemengen kann die zweite Gleichung außer Betracht bleiben und in der ersten Gleichung für V das Potential des äußeren Feldes gesetzt werden. Die erste der Gleichungen (1) gewährleistet die Erhaltung der Materiemenge (und der elektrischen Ladung) mit einer Dichte und einer Stromdichte, die proportional $\psi^* \psi$ und $(\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*)/2\, i \lambda$ sind. Wir glauben, daß die Gleichungen (1) solche Erscheinungen richtig beschreiben, bei denen es gleichgültig ist, daß die Materie aus Elementarteilchen besteht.

Wir gehen nun zur unanschaulichen Abänderung über, die berücksichtigen soll, daß ein System mit nur einem Elementarteilchen vorliegt. Zunächst hat also

$$\int \psi^* \psi \, d\tau ,$$

integriert über den ganzen Raum, den Wert, der einem Teilchen entspricht. Wir legen jetzt die bisher offen gelassene Dimension von ψ so fest, daß $\psi^* \psi \, d\tau$ die Materiemenge im Bereich $d\tau$ ist, gemessen in Elementarteilchen, aber gedacht als stetige Verteilung der Materie. Die Tatsache, daß die Materiemenge die eines Elementarteilchens ist, wird also durch die Gleichung

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1 \tag{2}$$

(,,Normierung“) ausgedrückt. Weiter muß aber ausgedrückt werden, daß die Materie zu einem einzigen als Massenpunkt anzusehenden Teilchen gehört. Das ist in anschaulicher Weise nicht möglich, da die Gleichungen (1) eine stetig verteilte Feldgröße ψ voraussetzen. Aber wir können im Rahmen unserer Theorie wenigstens berücksichtigen, daß ein solches Elementarteilchen nicht auf sich selbst wirkt, also nur dem äußeren Feld unterliegt. Wir unterdrücken also bei einem Elementarteilchen die zweite der Gleichungen (1) und setzen in der ersten für V das Potential des äußeren als gegeben betrachteten Feldes. Die Quantenmechanik des Einteilchensystems ist jetzt in den Gleichungen

$$\left\{ \begin{aligned} i\dot{\psi} - \zeta V \psi + \frac{1}{2\lambda} \Delta \psi = 0 \\ \int \psi^* \psi \, d\tau = 1 \end{aligned} \right. \tag{3}$$

zusammengefaßt, wo V jetzt das Potential des äußeren, auf das Elementarteilchen wirkenden Feldes ist. Führen wir Masse m und elektrische Ladung $\pm e$ des einen Teilchens ein,

$$\hbar\zeta = \pm e \qquad \hbar\lambda = m,$$

und, um das doppelte Vorzeichen zu vermeiden, die potentielle Energie

$$U = \pm eV,$$

so erhalten wir als Gleichungen der Quantenmechanik des Einteilchensystems:

$$(4) \qquad \begin{cases} i\hbar\dot{\psi} - U\psi + \dfrac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = 0 \\ \int \psi^*\psi\, d\tau = 1. \end{cases}$$

U ist jetzt die potentielle Energie des Teilchens im äußeren Felde (als Funktion des Ortes, vielleicht auch noch der Zeit). Die erste dieser Gleichungen ist die „*Schrödingergleichung des Einteilchensystems*".

Sie ist der Energiegleichung dieses Einteilchensystems im klassischen Teilchenbild

$$E = U + \frac{\mathfrak{p}^2}{2m},$$

analog gebaut. Führen wir nämlich in

$$(5) \qquad E - U - \frac{\mathfrak{p}^2}{2m} = 0$$

die Ersetzung

$$(6) \qquad E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad p_x \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \qquad p_y \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} \qquad p_z \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$$

aus und wenden den so entstehenden Differentialoperator auf eine Funktion ψ an, so erhalten wir die Schrödingergleichung. Wir können aber die Schrödingergleichung auch als Erfüllung der an Heisenberg anschließenden Verschärfung des Korrespondenzprinzips ansehen (Abschnitt 34), bei der statt der Koordinaten x, y, z, t und der Impulse (zu denen wir jetzt auch die Energie schreiben) p_x, p_y, p_z, E mit bestimmten Werten allgemeinere Größen treten, die bestimmte Vertauschungsregeln

$$i(p_x x - x p_x) = \hbar$$

$$\cdots$$

erfüllen. Für x und den Operator $\partial/\partial x$ gilt nun die Vertauschungsregel

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}x - x\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi = 1 \cdot \psi;$$

entsprechendes gilt für y und $\partial/\partial y$, für z und $\partial/\partial z$, für t und $\partial/\partial t$. Die quantentheoretischen Vertauschungsregeln lassen sich also erfüllen, indem man die Orts- und Zeitkoordinaten x, y, z, t als gewöhnliche Variable beibehält, auch Funktionen dieser Größen ungeändert läßt, und die Variabeln p_x, p_y, p_z, E gemäß (6) durch Operatoren ersetzt. Der Ausdruck (5) wird dann auch ein Operator. Läßt man ihn auf eine Funktion $\psi(x, y, z, t)$ wirken und verlangt, daß null herauskommt, so hat man die Schrödingergleichung.

Die volle Äquivalenz der Schrödingergleichung mit der Heisenbergschen Verschärfung des Korrespondenzprinzips ist damit noch nicht gezeigt, indem Heisenberg mit Bewegungsgleichungen arbeitet und hier an die Energiegleichung angeknüpft wird. Erst der Nachweis der vollen Übereinstimmung (angedeutet in Abschnitt 55) berechtigt zu dem Satz: *Der Weg vom klassischen Teilchenbild über die Verschärfung des Korrespondenzprinzips mittels der Vertauschungsregeln und der Weg vom klassischen Wellen- oder Feldbild über die Abänderung, die durch die Voraussetzung des einen Elementarteilchens nahegelegt wird, führen zur gleichen Quantentheorie des Systems mit einem Teilchen.*

Die Abänderung, die wir hier am Feldbild angebracht haben, ist nicht anschaulich, indem ein anschauliches Materiefeld erst im Grenzfall verschwindender Materiemenge die Schrödingergleichung mit V als äußerem Potential erfüllt, nicht im Falle eines Elementarteilchens, und indem im anschaulichen Materiefeld überhaupt die Materie stetig verteilt und nicht in einem Massenpunkt zusammengefaßt ist. Die Schrödingergleichung ist also keine anschauliche Erklärung der Quantenerscheinungen.

Auch ψ kann jetzt keine direkte anschauliche Bedeutung haben, und $\psi^*\psi$ ist nicht die Dichte der Materie. Im Laufe der folgenden Untersuchungen wird sich herausstellen, daß ψ als Ausdruck derjenigen Aussagen gebraucht werden kann,

die über einen Zustand des quantenmechanischen Systems gemacht werden können. Fürs erste benutzen wir, daß die Normierungsbedingung (2) jetzt nicht mehr besagt, daß eine stetig verteilte Materiemenge die einem Elementarteilchen entsprechende Menge ist, sondern, daß ein Elementarteilchen irgendwo im Raume ist. So liegt es nahe, die (von Ort und Zeit abhängige) Größe

$$\psi^* \psi \, d\tau$$

als Maß der Wahrscheinlichkeit anzusehen dafür, daß das eine Teilchen im Raumelement $d\tau$ am angegebenen Ort zur angegebenen Zeit ist. Wir nennen $\psi(x, y, z, t)$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Ort x, y, z zur Zeit t.

Nicht alle Fragen, die in der klassischen Mechanik sinnvoll sind, sind es auch in der Quantentheorie. Wenn die potentielle Energie U nicht explizit von der Zeit abhängt, so ist in der klassischen Mechanik die Energie E während der Bewegung konstant. Wir erwarten das gleiche in der Quantentheorie und halten es für sinnvoll, nach den möglichen Werten der Energie zu fragen. Wegen der Beziehung $E = \hbar\omega$ zwischen Teilchen- und Wellenbild nehmen wir an, daß die periodischen Lösungen

$$\psi = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} u(x, y, z) \tag{7}$$

Zustände bestimmter Energie E darstellen, anders ausgedrückt: *Eine Wellenfunktion ψ stellt einen Zustand fester Energie E dar, wenn*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = E\psi \tag{8}$$

ist. Mit dem Ansatze (7) erhalten wir aus dem Gleichungssystem (4) die „zeitfreien Gleichungen"

$$\left\{ \begin{aligned} (E - U)\,u + \frac{\hbar^2}{2\,m} \Delta u &= 0 \\ \int u^* u \, d\tau &= 1\,. \end{aligned} \right. \tag{9}$$

Die zeitfreie Schrödingergleichung entsteht aus der Teilchengleichung (5), indem man nur die Impulse p_x, p_y, p_z durch die entsprechenden Operatoren ersetzt. Die zeitfreie

Schrödingergleichung ist unter den Bedingungen, die für u zu stellen sind, häufig nur für diskrete Werte von E lösbar. Das quantenmechanische System ist dann nur dieser diskreten Energien fähig. Diese Werte von E heißen Eigenwerte, die zugehörigen Lösungen u Eigenfunktionen der Schrödingergleichung. Als Beispiel kann die Behandlung des einfachen Falles im Abschnitt 44 gelten, deren Ergebnis dem Korrespondenzprinzip entsprach und eine Verschärfung dieses Prinzips darstellte, indem sie genau

$$E_n = \frac{h^2}{8\,m a^2}\,n^2$$

und nicht $(n+\alpha)$ an Stelle von n lieferte.

Wir fragen weiter, welche Angaben über den Ort des Teilchens gemacht werden können, wenn wir den Energiezustand $E = E_n$ des Systems kennen. Die Betrachtungen des Abschnittes 40 über die Unbestimmtheitsbeziehung lassen erwarten, daß der Ort innerhalb des ganzen Bereiches, der bei der gegebenen Energie eingenommen werden kann, unbestimmt ist. In der Tat finden wir bei fester Energie mit (7)

$$\psi^* \psi = u^* u.$$

Das besondere Beispiel des Abschnittes 44 gab

$$u \sim \sin \pi n \frac{x}{a},$$

mit der Normierungsbedingung also

$$u = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \pi n \frac{x}{a}.$$

Eine andere sinnvolle Frage scheint uns zu sein, *bei gegebenem, nicht ganz scharf bestimmtem Ort nach der Wahrscheinlichkeit* zu *fragen, mit der die Energie E_n vertreten ist.* Da die Ortsbestimmung mit einer gleichzeitigen scharfen Energiebestimmung nicht verträglich ist, müssen wir ψ aus periodischen Lösungen verschiedener Frequenzen zusammensetzen. Die Funktion

$$\psi = \sum_n c_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} u_n(x, y, z)$$

ist eine Lösung der Schrödingergleichung, wenn u_n die zu E_n gehörige Lösung der zeitfreien Gleichung ist. Die Lösung der Aufgabe besteht nun darin, die Koeffizienten c_n so zu bestimmen, daß im Augenblicke $t = 0$ die Funktion $\psi^*\psi$ das darstellt, was die vorausgesetzte Ortsbestimmung über die Wahrscheinlichkeit der Örter besagt. Die Lösung der Aufgabe erfordert einige mathematische Betrachtungen, wir kommen später darauf zurück (Abschnitt 54).

50. Eindimensionaler Fall

Um uns die Handhabung der Schrödingergleichung für ein Teilchen vertrauter zu machen, betrachten wir den eindimensionalen Fall etwas näher. Bei ihm hängt die potentielle Energie U nur von einer Variabeln x ab. Wir suchen die möglichen Zustände fester Energie E und die zugehörigen Funktionen u. Gemäß der Gleichung

$$\frac{p^2}{2m} + U(x) - E = 0$$

der klassischen Punktmechanik lautet die Schrödingergleichung $(p \to -i\hbar\partial/\partial x)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u'' + [U(x) - E]\, u = 0, \tag{1}$$

wo u'' die zweite Ableitung von u nach der Variabeln x, von der u abhängt, bedeutet. Wir betrachten zunächst einen Verlauf der potentiellen Energie $U(x)$, der in der klassischen Mechanik zu periodischen Bewegungen, in der Quantenmechanik zu diskreten Energiewerten E (Eigenwerten) führt (Abb. 34). Der Einfachheit wegen nehmen wir vorläufig an, daß U nur ein einziges Minimum haben und auf einem endlichen x-Bereich beiderseits unbegrenzt ansteigen soll (Abb. 35). Wir werden später diese Voraussetzungen fallen lassen.

Wir nehmen für den Parameter E der Differentialgleichung (1) einen beliebigen, aber festen Wert oberhalb des Minimums von U an. Die beiden Stellen, an denen $U = E$, zwischen denen $U < E$ und außerhalb derer $U > E$ ist, sind

die Grenzpunkte der klassischen Bewegung mit der Energie E, da $p^2/2\,m \geqq 0$ sein muß. Für unsere jetzige Betrachtung scheiden sie das Mittelgebiet $U < E$, in dem nach (1) u''/u negativ ist, von den beiden Außengebieten $U > E$, in denen u''/u positiv ist. Die Kurve, die eine Lösung u darstellt, ist also *im Mittelgebiet zur Abszissenachse hin gekrümmt*; sie kann diese gelegentlich (in einem Wendepunkt $u'' = u = 0$) durchsetzen. *In den Außengebieten* ist sie *von der Achse weggekrümmt*, in jedem Außengebiet kann sie die Achse höchstens noch einmal durchsetzen.

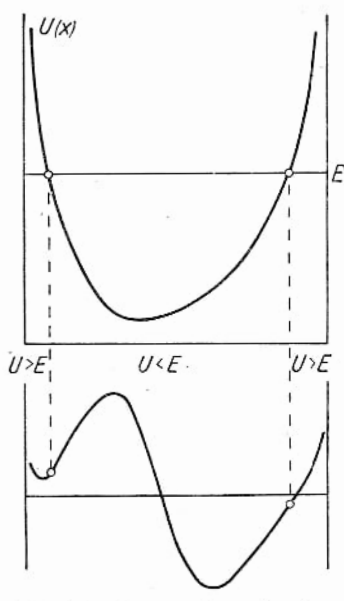


Abb. 35. Zur eindimensionalen Schrödingergleichung

Physikalische Bedeutung haben nur diejenigen Lösungen u, die (am Rande des Gebietes) nicht ins Unendliche gehen – sie müssen die Randwerte null annehmen –, und diejenigen Parameterwerte E (Eigenwerte), für die das möglich ist. Die Lösungskurve kann dann die Abszissenachse außerhalb der Stellen $U = E$ nicht mehr durchsetzen. *Die Grenzpunkte der klassischen Bewegung sind die äußersten Wendepunkte der Eigenfunktionen.*

Wir denken uns eine (vielleicht graphische) Lösung der Gleichung (1) ausgeführt, indem wir für E der Reihe nach steigende Werte einsetzen und die Lösung jedesmal links mit $u = 0$ beginnen lassen (Abb. 36). Die Lösung enthält einen willkürlichen Faktor, wir wählen (jetzt nicht an die Normierung denkend) ihn für jeden Wert E so, daß die Lösungen am linken Ende ein Stück weit genähert übereinstimmen. Eine so gewonnene Lösung wird rechts im allgemeinen nicht mit $u = 0$ ankommen, sondern nach oben

oder unten ins Unendliche ausschlagen. Wählen wir E nur wenig höher als die tiefste Stelle von U (E_a in Abb. 36), so ist das Zwischengebiet so klein, daß die Lösung u nicht genügend zur Achse zurückgeführt werden kann; sie wird rechts nach oben ausschlagen. Bei etwas größerem E kommt der erste Wendepunkt weiter nach links, links von ihm ist u''/u kleiner, rechts von ihm ist $|u''/u|$ größer als bei der früheren Wahl von E. Die Lösungskurve wird stärker zur Achse hingezogen, und wenn wir E genügend erhöht haben (E_b in Abb. 36), wird sie die Achse schneiden und rechts nach unten ausschlagen. Zwischen den beiden E-Werten, die wir betrachteten, liegt dann einer, für den rechts die Lösung mit $u = 0$ ankommt. Damit haben wir den tiefsten Eigenwert E_0 und die zugehörige Eigenfunktion u_0 gefunden. Die Eigenfunktion hat keine Nullstelle außer am Rande. Eine Erhöhung von E läßt wieder alle Wendepunkte und Nullstellen nach links rücken; die Funktion u schlägt zunächst rechts nach unten aus ($E = E_b$); bei noch höheren E-Werten wieder nach oben ($E = E_c$) unter Auftreten einer neuen Nullstelle. Durch geeignetes Abpassen von E können wir erreichen, daß u rechts beim Wert Null ankommt. Damit haben wir den zweittiefsten Eigenwert E_1 und die zugehörige Eigenfunktion u_1 gefunden. Sie hat eine Nullstelle im Innern. Fahren wir so fort mit der Erhöhung von E, so bekommen wir jedesmal nach einer gewissen Erhöhung wieder eine

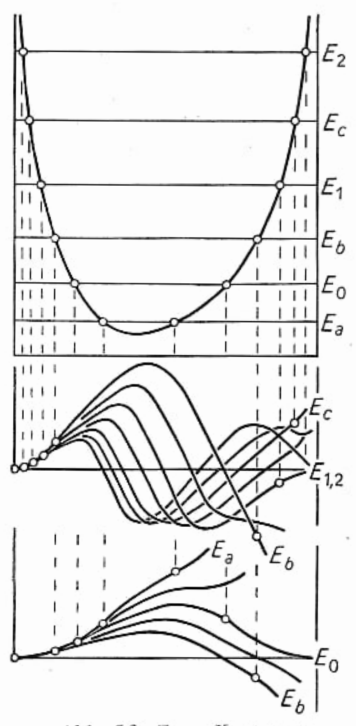


Abb. 36. Zum Knotensatz

Funktion u, die rechts mit dem Wert Null ankommt; die Zahl der Nullstellen wird jedesmal um 1 höher. (In Abb. 36 sind die Lösungen für E_a, E_0, E_b, E_1, E_c, E_2 und noch je für einen Zwischenwert gezeichnet; die Lösung für E_b ist zweimal mit verschiedener Ordinate gezeichnet.)

Mit einem Potentialverlauf vom Typ der Abb. 36 *erhält man unendlich viele diskrete Eigenwerte* $E_0 < E_1 < E_2 < \ldots$ *Zu jedem gehört eine* (abgesehen von einem Faktor) *bestimmte Eigenfunktion* u_0, u_1, $u_2 \ldots$ *Die Nummer* n *der Eigenfunktion* u_n *ist gleich der Anzahl der Nullstellen im Innern* („Knotensatz").

Die gefundenen Eigenfunktionen sind reell; sie können mit einem komplexen Faktor multipliziert werden (dessen Betrag durch die Normierungsbedingung festgelegt ist). Andere Eigenfunktionen existieren nicht. Beweis: mit u ist auch u^* Eigenfunktion zum gleichen Eigenwert, damit auch die reellen Funktionen $u^* + u$ und $i(u^* - u)$; da es zu jedem Eigenwert im wesentlichen nur eine reelle Eigenfunktion gibt, können sich u^* und u höchstens um einen Faktor unterscheiden.

Die vorhin gemachte Annahme, daß $U(x)$ den Wert ∞ beiderseits schon für endliche x erreicht, hat uns die Zeichnung erleichtert. Man sieht aber leicht, daß der gegebene Beweis des Knotensatzes nicht beeinträchtigt wird, wenn $U(x)$ den Wert ∞ erst für $x = \pm\infty$ erreicht. Weiter war es unwesentlich, daß wir nur ein einziges Minimum von $U(x)$ annahmen. Auch bei mehreren Minimalstellen bleibt der Satz im vollen Umfange gültig. Er erleichtert hier den qualitativen Überblick bei Systemen, die im Rahmen des Korrespondenzprinzips nicht ohne gewisse stärkere Willkür sich behandeln ließen und bei der Bewegung eines Elektrons in einer Molekel auftreten (in einer mehratomigen Molekel findet ein Elektron mehrere Stellen tiefer potentieller Energie vor).

Teile des Knotensatzes gelten noch bei Potentialen $U(x)$ vom Typ der Abb. 37. Für $E > U_\infty$ ist jede Funktion u zugelassen, die links die Randbedingung $u = 0$ und im übrigen die Schrödingergleichung erfüllt. Es gibt zu jedem Wert E

(bis auf einen willkürlichen Faktor) genau eine Funktion u. Für $E < U_\infty$ gibt es (je nach dem Verlauf von U) endlich oder unendlich viele diskrete Eigenwerte; zu jedem gehört eine Eigenfunktion, und die Zahl der Knoten ist gleich der Nummer der Eigenfunktion. Bei sehr kleiner „Potentialmulde" kann es vorkommen, daß überhaupt kein diskreter Eigenwert existiert.

Beim Typ der Abb. 38 haben wir drei Gebiete für E zu unterscheiden. Für $E < U_\infty$ gibt es nur diskrete E, und es gilt der entsprechende Teil des Knotensatzes. Für $U_\infty < E < U_{-\infty}$ ist jedes E Eigenwert, und es gibt je eine Eigenfunktion u. Für $E > U_{-\infty}$ ist auch links keine Randbedingung

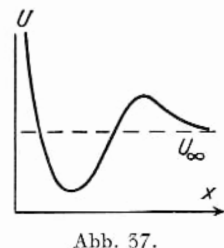


Abb. 37.
Zum eindimensionalen Fall

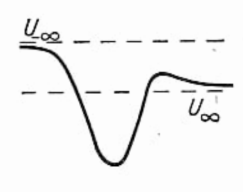


Abb. 38.
Zum eindimensionalen Fall

zu erfüllen, für jedes E kann bei irgendeinem x der Wert von u und u' beliebig gewählt werden, d. h. es gibt zwei unabhängige Lösungen u_1 und u_2, aus denen jede Lösung in der Form $c_1 u_1 + c_2 u_2$ gebildet werden kann.

Wir müssen noch auf den Fall eingehen, daß die eine Ortsvariable, von der U und die Eigenfunktionen abhängen, ein Winkel φ ist, so daß φ und $\varphi + 2\pi$ dieselbe Stelle bedeuten (zyklische Variable). Es ist dann $u(\varphi) = u(\varphi + 2\pi)$ zu fordern (an Stelle einer Randbedingung). Die Anzahl der Nullstellen von u kann dann nur gerade sein. Im Falle der Abb. 39, wo der Bereich der Potentialmulde klein ist gegen 2π, unterscheiden sich die Eigenfunktionen für kleine E nur ganz wenig von denen mit Randbedingung $u = 0$; u_0 hat keine Nullstelle; u_1 hat außer der Nullstelle in der Potentialmulde noch eine im Gebiet $U > E$; u_2 hat nur die

beiden Nullstellen in der Potentialmulde usw. Die Eigenfunktionen haben der Reihe nach 0, 2, 2, 4, 4, 6 ... Nullstellen. Dies läßt sich allgemein für eine „zyklische" Variable φ beweisen.

Im besonderen Falle $U = \text{const}$ (wir setzen $U = 0$) sind die Eigenfunktionen

$$u = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \qquad u = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} \lambda\varphi \qquad (\lambda = 1, 2, 3 \ldots);$$

die beiden gleichem λ (> 0) entsprechenden Funktionen gehören zum gleichen Eigenwert; $\lambda = 0$ gehört zu einem einfachen Eigenwert.

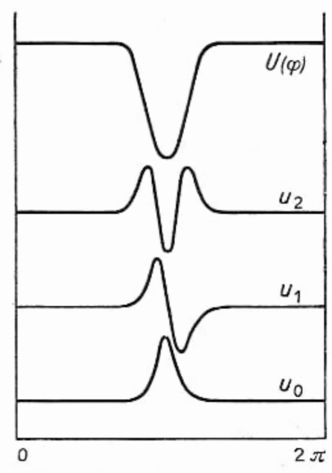


Abb. 39. Fall der zyklischen Ortskoordinate

Systeme mit fortlaufender Koordinate x, in denen die Eigenwerte E ein Kontinuum bilden, sind mathematisch etwas unbequem. Man betrachtet sie darum gern als Grenzfälle von Systemen mit diskreten (dann nahe benachbarten) Eigenwerten. So kann der Fall einer Potentialmulde, von der aus $U(x)$ beiderseits zum gleichen Grenzwert U_∞ ansteigt, als Grenzfall des Systems der Abb. 39 angesehen werden, indem man die fortlaufende Koordinate x durch eine zyklische ersetzt, bei der x und $x + L$ dieselbe Stelle bedeuten und L eine sehr große Länge ist. Es interessieren dann die Ergebnisse des Grenzfalles $L \to \infty$. Im besonderen Falle $U = 0$ (kräftefreie Bewegung) sind jetzt die Eigenfunktionen

$$u = \frac{1}{\sqrt{L}} \qquad u = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\, 2\pi n \frac{x}{L} \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots)$$

oder anders geschrieben

$$u = \sqrt{\frac{1}{L}} \cdot e^{2\pi i n \frac{x}{L}} \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots);$$

die Eigenwerte sind

$$E_n = \frac{2\,\pi^2\,\hbar^2 n^2}{m L^2}.$$

Da L keine physikalische Bedeutung hat, schreiben wir lieber die Eigenfunktionen

$$u = \sqrt{\frac{1}{L}}\,e^{i\,q\,x}$$

und die Eigenwerte

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2\,m};$$

so entsprechen sie den Gleichungen im Abschnitt 39. Die möglichen Wellenzahlen

$$q = \frac{2\,\pi}{L}\,n$$

rücken mit zunehmendem L immer mehr zusammen und bilden schließlich ein Kontinuum.

51. Stückweise konstantes Potential

Die Betrachtungen des vorigen Abschnittes zusammen mit dem Korrespondenzprinzip erlauben schon eine qualitative Übersicht über die Lage der Eigenwerte und das Verhalten der Eigenfunktionen der Schrödingergleichung des eindimen-

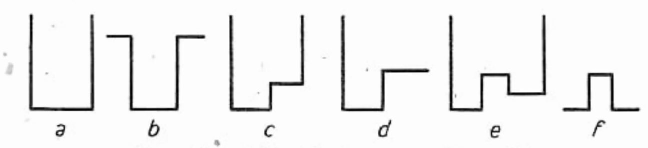


Abb. 40. Stückweise konstante Potentiale

sionalen Falles. Andere Einblicke gewährt die Betrachtung stückweise konstanter Potentiale (Abb. 40). Für konstantes U wird nämlich die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\,m}\,u'' + (U - E)\,u = 0 \tag{1}$$

durch

$$u = e^{\pm r\,x},$$

allgemeiner

$$u = A\,e^{r\,x} + B\,e^{-r\,x} \tag{2}$$

mit

$$\frac{\hbar^2 r^2}{2m} = U - E \tag{3}$$

streng gelöst. Für $U > E$ ist r reell. Für $U < E$ schreiben wir besser:

$$u = e^{\pm i q x}$$

oder

$$u = \frac{\cos}{\sin} q x,$$

allgemeiner

$$\begin{cases} u = A e^{i q x} + B e^{-i q x} \\ u = C \cos q x + D \sin q x \end{cases} \tag{4}$$

mit

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2m} = E - U. \tag{5}$$

An den Stellen, an denen verschiedene Werte von U aneinanderstoßen, stoßen Lösungen (2), (4) mit verschiedenen Werten von r und q aneinander. Die Gleichung (1) besagt, daß an solchen Sprungstellen von U die zweite Ableitung von u unstetig ist; die erste Ableitung und u selbst sind stetig (endlicher U-Sprung vorausgesetzt); es bestehen also zwei Übergangsbedingungen für die Konstanten A, B der beiden aneinanderstoßenden Lösungen.

Als einfachstes Beispiel betrachten wir *das überall konstante Potential*, ohne Einschränkung der Allgemeinheit $U = 0$ setzend. Lösungen sind die Funktionen (4) mit

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \tag{6}$$

Die Normierung

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^* u \, \mathrm{d}x = 1$$

läßt sich hier nicht durchführen; tatsächlich wäre auch bei unendlichem Gebiet $-\infty < x < \infty$ die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in einem endlichen Teilgebiet zu finden, gleich Null. Da die Annahme $U = 0$ gewöhnlich nur einen Fall idealisiert, in dem U in einem hinreichend großen Gebiet Null ist, wollen wir auf die Normierung hier nicht eingehen.

Ein Zustand des Teilchens mit fester Energie wird durch eine Lösung (4) wiedergegeben, in der q durch (6) bestimmt ist; auch abgesehen von einem Faktor ist er nicht eindeutig bestimmt. Das hängt damit zusammen, daß auch bei fester Energie innerhalb der Unbestimmtheitsbeziehung noch verschiedene Zustände unterschieden werden können. Eine Funktion

$$u = A e^{iqx}$$

beschreibt einen Zustand mit dem Impuls $p = \hbar q$ des Teilchens. Umgekehrt entspricht einem festen Wert des Impulses p die Wellenzahl $q = p/\hbar$ und die Funktion

$$u \sim e^{i \frac{p}{\hbar} x} .$$

Ein Zustand hat einen festen Wert p des Impulses, wenn

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi = p \psi \tag{7}$$

ist. Die allgemeinen Funktionen (4) entsprechen also Zuständen, bei denen zwar die Energie und der Betrag des Impulses festliegen, aber nicht die Richtung des Impulses.

Als nächstes Beispiel sei noch einmal der „*Potentialtopf*" (Abb. 40a)

$$U = \begin{cases} 0 & (0 < x < a) \\ \infty & (x < 0,\ a < x) \end{cases} \tag{8}$$

des Abschnittes 44 angegeben. Die normierten Eigenfunktionen sind

$$u_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin n\pi \frac{x}{a} \qquad n = 1, 2, 3 \ldots, \tag{9}$$

die Eigenwerte

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\, m a^2} n^2 . \tag{10}$$

Die Eigenfunktionen bilden ein „normiertes Orthogonalsystem", indem

$$\int_0^a u_n u_m \, \mathrm{d}x = \delta_{nm} = \begin{cases} 0 & (n \neq m) \\ 1 & (n = m) \end{cases} \tag{11}$$

ist. Das Orthogonalsystem ist „vollständig", indem eine willkürliche im Intervall $(0, a)$ definierte Funktion $f(x)$ sich nach dem Fourierschen Satz in der Form

$$f(x) = \sum c_n u_n(x)$$

darstellen läßt.

Wir benutzen dieses Beispiel, um Zustände mit nicht festgelegter Energie zu betrachten. Ihnen entsprechen ψ-Funktionen der Form

$$\psi = \sum c_n u_n(x)\, e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \tag{12}$$

wo u_n und E_n die in (9) und (10) gegebene Bedeutung haben. Ein Zustand z. B., bei dem man weiß, daß die Energie nur E_n oder E_{n+1} sein kann, wird durch

$$\psi = c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \sin \pi n \frac{x}{a} + c_{n+1}\, e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n+1} t} \sin \pi (n+1) \frac{x}{a}$$

wiedergegeben, und ein spezieller Fall hiervon ist $c_n = c_{n+1}$. Für $t = 0$ ist dann

$$\psi \sim \sin \pi \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{x}{a} \cdot \cos \frac{\pi}{2} \frac{x}{a}$$

(Abb. 41 oben); für einen gewissen späteren Zeitpunkt wird

$$\psi \sim \cos \pi \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{x}{a} \cdot \sin \frac{\pi}{2} \frac{x}{a}$$

(Abb. 41 unten); nach einer Weile wird wieder der Verlauf von $t = 0$ erreicht usw. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi^*\psi$ pendelt in charakteristischer Weise im Gebiet $(0, a)$ hin und her. Mit der Angabe, daß die Energie E_n oder E_{n+1} ist, sind innerhalb der Unbestimmtheitsbeziehung noch Angaben über den Ort des Teilchens verträglich, bei denen in bestimmter Weise die Wahrscheinlichkeiten rechts und links verschieden sind.





Abb. 41. Schwebung

Die Angabe einer ψ-Funktion, die im Zeitpunkt $t = 0$ einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit $\psi^*\psi = f(x)$ entspricht, erfordert im allgemeinen eine Reihe (12) mit allen Werten von E_n. Die c_n sind aber durch $f(x)$ nicht eindeutig

bestimmt; es können neben der Ortswahrscheinlichkeit noch andere Angaben gemacht werden.

Jetzt betrachten wir den *Potentialtopf endlicher Tiefe* (Abb. 40b)

$$U = \begin{cases} -W & \left(-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}\right) \\ 0 & \left(x < -\frac{a}{2},\ x > \frac{a}{2}\right); \end{cases} \tag{13}$$

wir haben ihn symmetrisch zur Stelle $x = 0$ angenommen. Es genügt dann, die in x geraden und ungeraden Lösungen u aufzusuchen; wir haben also nur zwei Teilgebiete mit konstantem U, nämlich $0 < x < \frac{a}{2}$ und $\frac{a}{2} < x < \infty$ zu betrachten. Für $-W < E < 0$ haben wir die Lösungen:

$x < \frac{a}{2}$:	$x > \frac{a}{2}$:
$u = A \genfrac{}{}{0pt}{}{\cos}{\sin} qx$	$u = Be^{-rx}$
$q = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E+W)}$	$r = \frac{1}{\hbar}\sqrt{-2mE}$

und bei $x = a/2$ die beiden Übergangsbedingungen, die die Stetigkeit von u und u' bedeuten; im Falle des cos:

$$A\cos\frac{qa}{2} = Be^{-ra/2}$$

$$qA\sin\frac{qa}{2} = rBe^{-ra/2}.$$

Dies gibt für q und r und damit für E die Bedingung:

$$\operatorname{tg}\frac{qa}{2} = \frac{r}{q}. \tag{14}$$

Im Falle des sin lautet sie:

$$\operatorname{tg}\frac{qa}{2} = -\frac{q}{r}. \tag{15}$$

Ein uns schon bekanntes Ergebnis bekommen wir, wenn

$E + W \ll W$ ist, also E nur wenig über $-W$ liegt. Wir setzen genähert $q/r = 0$ und erhalten:

$$\begin{matrix}\mathrm{tg} \\ \cot\end{matrix} \frac{qa}{2} = \infty$$

$$qa = n\pi$$

$$E = -W + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\,ma^2} n^2$$

wie beim Potentialtopf (8). Wegen der endlichen Höhe W der Topfwände gilt das aber nicht streng. Die genauen Werte von E liefert die Lösung der Gleichungen (14) und (15).

An diesem Beispiel sehen wir, daß die korrespondenzmäßige Methode des Phasenintegrals (Abschnitt 23) nicht immer die richtigen E-Werte liefert. Mit dem Phasenintegral bekommen wir nämlich beim Potentialtopf E-Werte, die, wenn vom Topfboden aus gezählt, unabhängig davon sind, wie hoch die Wände steigen. Die Schrödingergleichung zeigt uns, daß die E-Werte von der Wandhöhe W abhängen. Für unendlich hohe Wände stimmen die mit Phasenintegral gewonnenen Energien mit den aus der Schrödingergleichung gewonnenen überein.

Dem Leser sei empfohlen, das Ergebnis der Schrödingergleichung und die Folgerung aus dem Phasenintegral auch für den zweistufigen Potentialtopf (Abb. 40 c, $U = U_1$ für $0 < x < a_1$, $U = U_2$ für $a_1 < x < a_1 + a_2$ mit unendlich hohem U außerhalb) zu vergleichen. [In leichtverständlicher Bezeichnung ergibt die Schrödingergleichung $q_2 \,\mathrm{tg}\,(q_1 a_1) + q_1 \,\mathrm{tg}\,(q_2 a_2) = 0$, während das Phasenintegral $q_1 a_1 + q_2 a_2 = \pi n$ liefert.] Auch die Fälle der Abb. 40d, e seien zur Rechnung empfohlen; der eine kann als Schematisierung der Schwingung zweier Atome in einer Molekel gelten, der andere als Schematisierung der Bewegung eines Elektrons in einer zweiatomigen Molekel; um nicht so mühsam rechnen zu müssen, beschränke man sich bei 40e auf den symmetrischen Fall.

Mit stückweise stetigem Potential können wir auch den für viele Anwendungen wichtigen „*Tunneleffekt*" vorrechnen. Es ist dies die Tatsache, daß ein Teilchen eine

Potentialschwelle durchdringen kann, deren potentielle Energie höher ist als die vom Teilchen mitgebrachte kinetische Energie. Nach der klassischen Mechanik ist dies nicht möglich. Wir betrachten die Schwelle (Abb. 40f):

$$U=\begin{cases} 0 & (x<0,\ a<x) \\ W & (0<x<a) \end{cases};$$

in den drei Gebieten haben wir die Lösungen ($0<E<W$ angenommen):

$x<0$:	$0<x<a$:	$a<x$:
$u=Ae^{iqx}+Be^{-iqx}$	$u=Ce^{rx}+De^{-rx}$	$u=Fe^{iq(x-a)}$.
$q=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$	$r=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(W-E)}$	

Dabei drückt das A-Glied aus, daß das Teilchen von links her einläuft, das B-Glied, daß es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wieder nach links zurückgeht, das F-Glied, daß es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit nach rechts weitergeht unter Durchdringung der Schwelle. Weglassung eines Gliedes mit e^{-iqx} für $a<x$ bedeutet, daß das Teilchen sicher nicht von rechts her einläuft. Die Übergangsbedingungen an den beiden Stellen $x=0$ und $x=a$ lauten mit der Abkürzung $e^{-ra}=\gamma$

$A+B=C+D$	$\frac{C}{\gamma}+\gamma D=F$
$iq(A-B)=r(C-D)$	$r\left(\frac{C}{\gamma}-\gamma D\right)=iqF.$

Die Ausrechnung gibt

$$\frac{F}{A}=\frac{4}{2\left(\frac{1}{\gamma}+\gamma\right)+i\left(\frac{r}{q}-\frac{q}{r}\right)\left(\frac{1}{\gamma}-\gamma\right)}=\frac{2}{2\,\mathfrak{Cos}\,ra+i\left(\frac{r}{q}-\frac{q}{r}\right)\mathfrak{Sin}\,ra}.$$

Als Wahrscheinlichkeit für den Durchgang eines Teilchens erhalten wir

$$\frac{F^*F}{A^*A}=\frac{1}{1+\frac{1}{4}\left(\frac{r}{q}+\frac{q}{r}\right)^2\mathfrak{Sin}^2\,ra}.$$

Sehr breite Schwelle bedeutet (wenn nicht gerade $E \approx W$ ist) sehr großen Wert des Sin, also $F^*F \approx 0$; das Teilchen wird fast sicher reflektiert. Sehr schmale Schwelle bedeutet, daß der Sin fast null ist, also $F^*F \approx A^*A$, das Teilchen dringt fast sicher durch. Lassen wir jetzt die Schwelle fest und verändern wir die kinetische Energie E des ankommenden Teilchens von 0 bis W, so nimmt die Wahrscheinlichkeit des Durchganges von 0 bis $1/(1+q^2a^2/4)$ zu. In dem wichtigen Fall, in dem die Schwelle ziemlich breit ist und r und q von gleicher Größenordnung sind, wird

$$\frac{F^*F}{A^*A} \approx 4\, e^{-2ra}.$$

52. Brillouin-Wentzel-Kramers-Methode

Wir wollen uns jetzt davon überzeugen, daß die *Methode des Phasenintegrals* (Abschnitt 23) *eine genäherte Bestimmung der Eigenwerte der Schrödingergleichung des eindimensionalen Falles* darstellt. Im Anschluß an den vorigen Abschnitt machen wir uns eine genäherte Lösung der Schrödingergleichung zurecht. Für konstantes $U < E$ wurde die Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u'' + (U-E)\,u = 0 \tag{1}$$

durch

$$u \sim e^{\pm\frac{i}{\hbar}\sqrt{2m(E-U)}\,x}$$

oder durch

$$u = A \sin\left[\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-U)}\,x + \alpha\right] \tag{2}$$

mit zunächst unbestimmten Konstanten A und α gelöst. Wenn für nicht konstantes $U < E$ die Lösung u in einem Bereich, in dem sich U nicht zu sehr ändert, öfter den Wert null durchläuft (Abschnitt 50), liegt es nahe, die Lösung u in der Form

$$u = f(x) \sin g(x) \tag{3}$$

anzunähern; der Vergleich mit (2) läßt erwarten, daß $f(x)$ und $g'(x)$ sich nur langsam ändern im Gegensatz zu u,

dessen rasche Änderung durch die sin-Funktion ausgedrückt ist. Rechnen wir u'' nach dem Ansatz (3) aus

$$u'' = (f'' - fg'^2)\sin g + (2f'g' + fg'')\cos g$$

und setzen wir dies in die Schrödingergleichung (1) ein, so können wir die Lösung von (1) auf die Lösung der Gleichungen

$$(4)\qquad \begin{cases} 2f'g' + fg'' = 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m}(f'' - fg'^2) + (U-E)f = 0 \end{cases}$$

zurückführen. Die erste davon, auch

$$\frac{(g')'}{g'} = -2\frac{f'}{f}$$

schreibbar, ist erfüllt, wenn

$$g' \sim \frac{1}{f^2}$$

$$f \sim \frac{1}{\sqrt{g'}}$$

ist. Die zweite können wir nur angenähert lösen. Da wir f und g' als langsam veränderliche Funktionen ansehen, vernachlässigen wir f'' und erhalten so

$$g' = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-U)}\,.$$

Damit haben wir (für $U < E$) die genäherte Lösung:

$$(5)\qquad u \sim \frac{1}{\sqrt[4]{2m(E-U)}}\sin\int\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-U)}\,\mathrm{d}x;$$

sie enthält außer dem offen gelassenen Faktor noch hinter dem sin-Zeichen eine additive Integrationskonstante.

Für $U > E$ können wir durch eine ähnliche Überlegung die Näherung

$$(6)\qquad u \sim \frac{1}{\sqrt[4]{2m(U-E)}}\,e^{\pm\int\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\,\mathrm{d}x}$$

finden. Beide Lösungen (5) und (6) werden an Stellen $U = E$ unendlich und lassen sich nicht über solche Stellen hinweg

miteinander verbinden. In Abb. 42 ist angenommen, daß in den beiden Außengebieten ($x < x_1$, $x_2 < x$) $U > E$ und im Innengebiet ($x_1 < x < x_2$) $U < E$ ist (Oszillatorpotential). Das bisher unbestimmte Vorzeichen im Exponenten von (6) ist so gewählt, daß die Randbedingung $u = 0$ außen erfüllt ist. Die bisher unbestimmte Integrationskonstante hinter dem sin-Zeichen in (5) ist so geschätzt, daß die Kurve sich einer nach Augenmaß auf Grund der Überlegungen des Abschnittes 50 gezeichneten Lösungskurve (Wendepunkte bei x_1 und x_2) anschmiegt; nach diesem Gesichtspunkt sind auch die Amplituden gewählt.

Schreiben wir das Integral in (5) in der Form

$$(7)\quad \int_{x_1}^{x} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E-U)}\,\mathrm{d}x + \alpha,$$

Abb. 42. BWK-Methode

so zeigt Abb. 42, daß α zwischen 0 und $\pi/2$ (oder π und $3\pi/2$, oder 2π und $5\pi/2$ usw.) liegt; wir wollen nach Augenmaß $\alpha = \pi/4$ schätzen. Da bei x_2 für die Phase das entsprechende gilt, folgt für jedes x in (x_1, x_2):

$$\sin\left[\int_{x_1}^{x} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E-U)}\,\mathrm{d}x + \frac{\pi}{4}\right] = \pm \sin\left[\int_{x_2}^{x} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E-U)}\,\mathrm{d}x - \frac{\pi}{4}\right]$$

$$\int_{x_1}^{x} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E-U)}\,\mathrm{d}x - \int_{x_2}^{x} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E-U)}\,\mathrm{d}x = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E-U)}\,\mathrm{d}x = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi.$$

In dieser Näherung wird also das Phasenintegral

$$(8)\qquad \oint \sqrt{2m(E-U)}\,\mathrm{d}x = \left(n + \frac{1}{2}\right)h.$$

Mit Hilfe halbzahliger Vielfache von h für das Phasenintegral erhalten wir genäherte Eigenwerte für große n.

Versuchen wir α in (7) genauer zu bestimmen, so sehen wir, daß es vom Verhalten der Funktion U in der Nähe der Stelle

$U = E$ abhängt. Steigt U bei x_1 senkrecht stark in die Höhe, so ist die Randbedingung $u = 0$ bei $x = x_1$ zu erfüllen, es wird also $\alpha = 0$. Wenn bei x_2 dasselbe gilt, erhalten wir für das Phasenintegral nh, wie wir es auch beim Kastenpotential gefunden haben. Wenn U bei $U = E$ genähert linear verläuft, so läßt sich durch Vergleich der strengen Lösung der Schrödingergleichung mit $U = E - \gamma(x - x_1)$ und der genäherten Lösung (5) – wie hier nicht ausgeführt werden soll – gerade $\alpha = \pi/4$ begründen.

53. Zustand, Größe, Wert der Größe

Nachdem wir uns einige Vorstellungen von den Lösungen der Schrödingergleichung verschafft haben, wollen wir uns jetzt die *physikalische Bedeutung* der vorkommenden Funktionen klarmachen.

Unter den Lösungen der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi - i\hbar\dot{\psi} = 0 \tag{1}$$

haben wir die besonders beachtet, die rein periodisch von der Zeit abhingen:

$$\psi = u(x, y, z)\, e^{-i\frac{E}{\hbar}t}. \tag{2}$$

Sie beschrieben *Zustände mit festem Wert E der Energie.* Gleichbedeutend mit der Form (2) der Funktion ψ ist die Beziehung

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi. \tag{3}$$

Der durch ψ beschriebene Zustand hat einen festen Wert E der Energie, wenn die Beziehung (3) gilt, wenn der Operator $i\hbar\partial/\partial t$, auf ψ angewandt, vor ψ den konstanten Faktor E ergibt. Wir nannten früher E einen Eigenwert der Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u + Uu = Eu, \tag{4}$$

wenn für dieses E die Gleichung physikalisch zulässige Lösungen u hatte; man nennt dann auch E einen Eigenwert des Operators

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U;$$

entsprechend nennen wir bei Gültigkeit von (3) E einen Eigenwert des Operators

$$i\hbar\partial/\partial t.$$

ψ bzw. u nennen wir eine Eigenfunktion dieser Operatoren. Wir sprechen also hier von einem physikalischen *Zustand*, der durch ψ beschrieben wird, von der physikalischen *Größe* (Energie), der ein Operator $(i\hbar\partial/\partial t)$ zugeordnet wird, und vom *Wert dieser Größe*, der ein Eigenwert des Operators ist und auftritt bei einem Zustand, der durch eine Eigenfunktion des Operators beschrieben wird.

In der Quantentheorie müssen auch Zustände betrachtet werden, für die die Energie keinen bestimmten Wert hat. Wir beschreiben sie durch ψ-Funktionen, für die (3) nicht gilt. Eine Funktion

$$\psi = \sum_n c_n u_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \tag{5}$$

(mit endlicher oder unendlicher Summe) oder

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \tag{6}$$

mit

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = E_n \psi_n \tag{7}$$

bedeutet einen Zustand, der eine der Energien E_n haben kann. Eine Messung der Energie bei Vorliegen dieses Zustandes kann jeden dieser Werte E_n ergeben (wenn $c_n \neq 0$ ist). Wir versuchen, die Faktoren c_n mit der Wahrscheinlichkeit dafür zu verknüpfen, daß bei dieser Messung gerade E_n auftritt. Damit die Faktoren c_n bestimmt sind, seien die ψ_n normiert

$$\int \psi_n{}^* \psi_n \, d\tau = 1,$$

das Integral über den ganzen Raum erstreckt. Ferner sei, wie stets, wenn es von Bedeutung ist,

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1.$$

Diese Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein des einen Teilchens unseres physikalischen Systems können wir nach (5) in der Form

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = \sum_{m,n} c_m{}^* c_n e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \int u_m{}^* u_n \, d\tau$$

schreiben. In einem unserer Beispiele (Abschnitt 51) des Potentialtopfs bildeten die u_n ein normiertes Orthogonalsystem; für dieses Beispiel wird

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = \sum_n c_n^* c_n = 1 .$$

Die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins des Teilchens setzt sich additiv zusammen aus Beiträgen, die den einzelnen Energiewerten E_n zugeordnet sind; es liegt daher nahe, $c_n^* c_n$ als Wahrscheinlichkeit dafür anzusehen, daß das Teilchen gerade die Energie E_n hat. Diese Hypothese ist nun allgemein möglich, da die u_n nicht nur in diesem Beispiel, sondern immer ein Orthogonalsystem bilden. Zum Beweise dieser Behauptung schließen wir für zwei Eigenwerte E_1 und E_2 mit den Eigenfunktionen u_1 und u_2 aus

$$-\frac{\hbar^2}{2\,m} \Delta u_1^* + U u_1^* = E_1 u_1^*$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\,m} \Delta u_2 + U u_2 = E_2 u_2$$

durch Multiplikation mit u_2 und u_1^* und durch Subtraktion:

$$\frac{\hbar^2}{2\,m} \int (u_1^* \Delta u_2 - u_2 \Delta u_1^*) \, d\tau = (E_1 - E_2) \int u_1^* u_2 \, d\tau .$$

Bei Erfüllung der Randbedingungen wird dies (wegen der Überwälzbarkeit des Δ-Operators) null, also entweder ist $E_1 = E_2$ oder die Funktionen u_1 und u_2 sind orthogonal. Wenn zu einem Eigenwert mehrere Eigenfunktionen gehören, etwa u_1 und u_2, so ist auch jede Kombination $c_1 u_1 + c_2 u_2$ Eigenfunktion, und man kann aus dieser Schar immer zwei orthogonale herausgreifen, etwa u_1 und eine Kombination mit so gewählten c_1, c_2, daß

$$\int u_1^* (c_1 u_1 + c_2 u_2) \, d\tau = 0$$

ist. Die Eigenfunktionen u_n bilden also immer ein Orthogonalsystem; wir machen daher allgemein die Annahme, daß für den Zustand (6), (7), die Größen $c_n^* c_n$ die Wahrscheinlichkeiten dafür sind, daß bei einer Energiemessung die Werte E_n gefunden werden. Wir nehmen also die theoretische Analyse

eines Zustandes in Bezug auf seine Energie so vor, daß wir die Funktion ψ des Zustandes in die Reihe

$$\psi = \sum c_n \psi_n$$
$$\psi_n = u_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

entwickeln; die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Zustand bei einer Energiemessung auf den Wert E_n führt, ist $c_n{}^* c_n$.

Das Integral

$$\int \psi^* i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \, d\tau,$$

bei dem der Operator $i\hbar\partial/\partial t$ der Energie zwischen ψ^* und ψ gestellt ist, erhält jetzt eine einfache Bedeutung. Mit (6) und (7) wird das Integral gleich

$$\bar{E} = \sum_n c_n{}^* c_n E_n, \tag{8}$$

also der *Mittelwert der Energie* unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit, mit der die einzelnen Energiewerte auftreten.

Die begriffliche Unterscheidung zwischen einer physikalischen Größe und ihrem jeweiligen Wert wollen wir auch für andere Größen durchführen. An einem Beispiel (freies Teilchen, Abschnitt 51) haben wir Zustände mit festen Werten des Impulsvektors kennen gelernt. Sie wurden durch Funktionen

$$\psi = v(t)\, e^{\frac{i}{\hbar} \mathfrak{p}\mathfrak{r}} \tag{9}$$

beschrieben. Gleichbedeutend mit dieser Form von ψ ist die Beziehung

$$\frac{\hbar}{i} \operatorname{grad} \psi = \mathfrak{p} \psi,$$

in Komponenten

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi \ldots .$$

Hier ist p_x ein Eigenwert des Operators $-i\hbar\partial/\partial x$. Der physikalischen Größe „x-Komponente des Impulses" entspricht der Operator $-i\hbar\partial/\partial x$; der vektoriellen physikalischen Größe „Impuls" entspricht der Operator $-i\hbar \operatorname{grad}$. Ein Zustand,

bei dem der Impuls keinen bestimmten Wert hat, kann durch

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

mit

$$-i\hbar \,\mathfrak{grad}\, \psi_n = \mathfrak{p}_n \psi_n$$

wiedergegeben werden. Die ψ_n sind orthogonal; wir können daher die Größen $c_n^* c_n$ als Wahrscheinlichkeiten dafür deuten, daß bei einer Impulsmessung der Wert $\mathfrak{p}_n$ gefunden wird. Die theoretische Analyse eines Zustandes in bezug auf seinen Impuls wird durch Entwicklung von ψ in eine Reihe

$$\psi = \sum c_n v \, e^{\frac{i}{\hbar} \mathfrak{p}_n \mathfrak{r}}$$

vorgenommen, wo v ein Normierungsfaktor ist. Der Mittelwert des Impulses ist

$$\bar{\mathfrak{p}} = \int \psi^* \frac{\hbar}{i} \,\mathfrak{grad}\, \psi \, d\tau .$$

Die früher gefundenen Lösungen für das Teilchen im Potentialtopf

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin n \pi \frac{x}{a} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \tag{10}$$

entsprechen keinem festen Wert des Impulses. Die Schreibweise

$$\psi = -\frac{i}{\sqrt{2a}} \left(e^{i n \pi x/a} - e^{-i n \pi x/a}\right) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

zeigt, daß der Impuls einen der beiden Werte $\pm n\pi\hbar/a$ haben kann (dem Hin- und dem Rückgang des Teilchens entsprechend) und daß beide Werte mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen. Genaue Bestimmung der Energie schließt nach der Unbestimmtheitsbeziehung (Abschnitt 40) die Kenntnis des Zeitpunktes und damit die Unterscheidung von Hin- und Rückgang aus. Der Mittelwert des Impulses ist hier null. Er ist es stets, wenn ψ bis auf einen ortsunabhängigen Faktor reell ist. Dann ist nämlich

$$\int \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi \, d\tau = \int \psi \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \, d\tau$$

wegen der Realität und

$$\int \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi \, d\tau = -\int \psi \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \, d\tau$$

wegen der Regel für die Differentiation des Produktes.

Den physikalischen Größen Energie und Impulskomponenten entsprach je ein Operator. Es war der gleiche, der bei der Ersetzung der Energiegleichung der klassischen Mechanik

$$\frac{\mathfrak{p}^2}{2\,m} + U - E = 0$$

durch die Schrödingergleichung an Stelle der klassischen Größe auftrat. Wir werden darum der Drehimpulskomponente

$$P_z = x p_y - y p_x$$

den Operator

$$\frac{\hbar}{i}\left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}\right)$$

zuordnen; wir werden ihn im Abschnitt 57 benutzen.

Wir fassen zusammen, wie die möglichen Werte von physikalischen Größen erkannt werden. *Einen Zustand oder eine physikalische Situation* eines Systems mit einem einzigen Teilchen *beschreiben wir durch eine Funktion* $\psi(x, y, z, t)$. *Einer physikalischen Größe entspricht ein Operator* Γ. *Der Zustand hat einen bestimmten Wert* g *dieser Größe, wenn*

$$\Gamma \psi = g \psi \tag{11}$$

ist. Wenn

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \qquad \Gamma \psi_n = g_n \psi_n \tag{12}$$

ist und die ψ_n normiert sind, geben die Zahlen $c_n^* c_n$ an, mit welcher *Wahrscheinlichkeit* die Werte g_n der zu Γ gehörigen Größe gemessen werden. Weiter ist

$$\bar{g} = \int \psi^* \Gamma \psi \, d\tau \tag{13}$$

der *Mittelwert* der zu Γ gehörigen Größe. Die *Analyse des* durch ψ bezeichneten *Zustandes* in bezug auf die zu Γ gehörige Größe geschieht durch die Entwicklung (12).

Damit dies alles sinnvoll ist, ist nötig, daß Γ nur reelle Eigenwerte hat und daß die Eigenfunktionen ψ_n von Γ ortho-

gonal sind, schließlich, daß sich eine gegebene Funktion ψ in der Form (12) entwickeln läßt. Daß die beiden ersten Forderungen erfüllt sind, beweisen wir durch leichte Verallgemeinerung des oben beim Operator $i\hbar\partial/\partial t$ gegebenen Gedankenganges. Dort war wichtig, daß der diesem nach der Schrödingergleichung gleichwertige Operator

$$\Gamma = -(\hbar^2/2\,m)\,\Delta + U$$

sich unter dem Integral

$$\int \psi_1{}^* \Gamma \psi_2 \,\mathrm{d}\tau$$

auf den anderen Faktor überwälzen ließ, daß

$$\int \psi_1{}^* \Gamma \psi_2 \,\mathrm{d}\tau = \int \psi_2 \Gamma \psi_1{}^* \,\mathrm{d}\tau.$$

war. Unsere Forderungen der reellen Eigenwerte und der orthogonalen Eigenfunktionen eines allgemeineren Operators Γ lassen sich nun erfüllen, wenn für diesen und für beliebige Funktionen ψ_1 und ψ_2

$$\int \psi_1{}^* \cdot \Gamma \psi_2 \,\mathrm{d}\tau = \int (\Gamma \psi_1)^* \cdot \psi_2 \,\mathrm{d}\tau \tag{14}$$

ist. Aus

$$\Gamma \psi_1 = g_1 \psi_1$$
$$\Gamma \psi_2 = g_2 \psi_2$$

folgt dann

$$\int \psi_1{}^* \cdot \Gamma \psi_2 \,\mathrm{d}\tau - \int (\Gamma \psi_1)^* \psi_2 \,\mathrm{d}\tau = (g_2 - g_1{}^*) \cdot \int \psi_1{}^* \psi_2 \,\mathrm{d}\tau = 0.$$

Mit der besonderen Wahl $\psi_1 = \psi_2$ folgt $g_1 = g_1{}^*$, also die Realität der Eigenwerte, mit $\psi_1 \neq \psi_2$ wie früher die Orthogonalität der Eigenfunktionen. Operatoren mit der Eigenschaft (14) heißen selbstadjungiert. *Den physikalischen Größen entsprechen also selbstadjungierte Operatoren.* Eine reelle Funktion $U(x, y, z)$ ist ein selbstadjungierter Operator; der Operator $\partial/\partial x$ ist nicht selbstadjungiert, wohl aber ist es $-i\hbar\partial/\partial x$; selbstadjungiert sind auch $\partial^2/\partial x^2$ und Δ, also auch der Energieoperator $-(\hbar^2/2m)\,\Delta + U$; selbstadjungiert ist auch der Drehimpulsoperator $(\hbar/i)\,(x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$.

Der Satz von der Entwickelbarkeit einer willkürlichen Funktion nach dem Orthogonalsystem der Eigenfunktionen einer Schrödingergleichung ist schwierig zu beweisen, und wir übergehen den Beweis.

54. Zustand und Unbestimmtheit

Der Umstand, daß in der Quantentheorie der Zustand so ganz anders beschrieben wird als in der klassischen Mechanik, ist eine Folge davon, daß wegen der Unbestimmtheitsbeziehung (Abschnitt 40) nicht alle klassischen Größen gleichzeitig genau bestimmt sein können.

Die klassische Mechanik machte (früher stillschweigend, jetzt ausdrücklich) die Voraussetzung, daß die in der Beschreibung der Bewegung eines Massenpunktes vorkommenden Größen, wie Ort, Zeit, Impuls, Energie, Drehimpuls usw. stets in Wirklichkeit bestimmte Werte hätten, auch wenn sie nicht gerade gemessen wären. Eine scharfe begriffliche Unterscheidung zwischen einer physikalischen Größe und ihrem Wert war darum nicht nötig. Ein Zustand war vollständig beschrieben, wenn Zahlenwerte von Ort und Impuls des Massenpunktes angegeben waren (wir betrachten Systeme mit einem einzigen Massenpunkt); der zeitliche Ablauf ließ sich dann aus der Bewegungsgleichung ausrechnen. Ein Zustand konnte auch unvollständig beschrieben sein, wenn etwa für Ort oder Impuls ein Wertebereich angegeben war. Die vollständige Beschreibung konnte auch durch Angabe der Zahlenwerte anderer Größen geschehen, bei einer linearen Schwingung etwa durch Angabe von Energie und Anfangsphase, bei der Planetenbewegung durch Angabe der Bahnebene, von Energie, Drehimpuls, Richtung der Bahnachse und Zeitpunkt des Periheldurchganges.

In der Quantentheorie kann man einen Zustand nicht durch Angabe von Zahlenwerten von Ort und Impuls oder entsprechende Angaben von Werten anderer Größen bestimmen. *Ein Zustand ist* vielmehr *so zu beschreiben, daß* an dieser Beschreibung *Wahrscheinlichkeiten für den Ausfall von Messungen der physikalischen Größen erkannt werden können.* Dabei schreiben wir einem physikalischen System einen *Zustand* zu, *wenn es in einer vorgeschriebenen Weise behandelt worden ist, die willkürlich wiederholt werden kann* (Dirac).

Nach den bisherigen Überlegungen erwarten wir, daß z. B. eine normierte Funktion $\psi(x, y, z, t)$ eine Beschreibung eines

Zustandes ist. Aus ihr kann man Wahrscheinlichkeiten für den Ausfall von Orts-, Impuls- und Energiemessungen herleiten. Sie wird auch dem Umstand gerecht, daß ein Zustand (ψ) als Übereinanderlagerung zweier anderer Zustände (ψ_1 und ψ_2) angesehen werden kann, indem Eigenschaften von ψ_1 und von ψ_2 je mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit angetroffen werden können (wir schreiben dann $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ mit $c_1{}^* c_1 + c_2{}^* c_2 = 1$).

Wir studieren jetzt am eindimensionalen Fall, wie die Benutzung einer Funktion ψ gerade eine *Unbestimmtheit von Ort und Impuls* bedeutet, *die der Beziehung* $\Delta x \Delta p \gtrapprox \hbar$ *entspricht.* Es sei ein bestimmter Zeitpunkt ins Auge gefaßt, ψ also nur von x abhängig. Die Form der Schrödingergleichung ist dann gleichgültig; sie bestimmt ja die Zeitabhängigkeit von ψ, wenn ψ in einem bestimmten Zeitpunkt gegeben ist. Nur wollen wir (um einfachere Überlegungen zu haben) annehmen, daß $U(x)$ nicht unendlich wird.

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Ortsmessung einen Wert zwischen x und $x + \mathrm{d}x$ ergibt, wird durch $\psi^* \psi \, \mathrm{d}x$ angegeben, und es ist bei Integration über alle x:

$$\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}x = 1$$

(ψ sei so beschaffen, daß es in einem bestimmten Gebiet von null verschieden ist). Wir analysieren den durch ψ beschriebenen Zustand in bezug auf den Impuls, indem wir entwickeln ($p = \hbar q$):

$$\psi \sim \sum_q c_q e^{iqx} \sim \int \chi(q) \, e^{iqx} \mathrm{d}q .$$

Die Faktoren können wir z. B. durch Grenzübergang bestimmen, indem wir die Koordinate x als zyklisch ansehen, so daß x und $x + L$ denselben Ort bedeuten (Abschnitt 50). Es gibt dann diskrete q, und ψ wird in die Fourierreihe

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_q c_q e^{iqx} \qquad q = n \frac{2\pi}{L} \tag{1}$$

entwickelt. Die Entwicklungskoeffizienten sind

$$c_q = \frac{1}{\sqrt{L}} \int \psi(x) e^{-iqx} \mathrm{d}x, \tag{2}$$

wie man durch Einsetzen von (1) (mit q' statt q) für $\psi(x)$ in (2) und Beachten von

$$\int e^{i(q'-q)x}\,\mathrm{d}x = \begin{cases} L & (q=q') \\ 0 & (q \neq q') \end{cases} \tag{3}$$

nachrechnet. Mit (3) folgt aus der Normierung von ψ auch:

$$\sum_q c_q{}^* c_q = 1\,.$$

Beim Grenzübergang zu $L=\infty$ ist diese Summe durch

$$\int c_q{}^* c_q\,\mathrm{d}n = \int c_q{}^* c_q \frac{L}{2\pi}\,\mathrm{d}q = \int \chi^*(q)\chi(q)\,\mathrm{d}q$$

zu ersetzen, also c_q durch $\sqrt{2\pi/L}\,\chi(q)$. So wird

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{L}}\int c_q e^{iqx}\,\mathrm{d}n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int \chi(q)\,e^{iqx}\,\mathrm{d}q$$

und

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int \psi(x)\,e^{-iqx}\,\mathrm{d}x\,.$$

Die Beziehungen zwischen der Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Ort (ψ) und der Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Impuls (χ) lauten also jetzt

$$\left\{\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int \chi(q)\,e^{iqx}\,\mathrm{d}q \\ \chi(q) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int \psi(x)\,e^{-iqx}\,\mathrm{d}x \\ \int \psi^*\psi\,\mathrm{d}x &= \int \chi^*\chi\,\mathrm{d}q = 1\,. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Frühere anschauliche Betrachtung einer Wellengruppe zeigte uns schon, daß mit einem engen q-Bereich nur ein breiter x-Bereich verträglich ist und umgekehrt ($\Delta x \Delta q \gtrapprox 1$).

Als konkretes Beispiel nehmen wir an, daß durch Messungen der Ort $x=0$ mit einem mittleren Fehler $a/\sqrt{2}$ festgestellt sei; wir haben also:

$$\psi^*\psi = \frac{1}{a\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{x^2}{a^2}}\,. \tag{5}$$

Ein damit verträgliches ψ, aber nicht das einzige, ist:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}}. \tag{6}$$

Seine Impulsanalyse nach (4) ergibt:

$$\chi = \frac{1}{\pi^{3/4}(2a)^{1/2}} \int e^{-\frac{x^2}{2a^2} - iqx} \mathrm{d}x = \frac{a^{1/2} e^{-\frac{a^2q^2}{2}}}{\pi^{3/4}} \int e^{-\left(\frac{x}{a\sqrt{2}} + \frac{iaq}{\sqrt{2}}\right)^2} \mathrm{d}\frac{x}{a\sqrt{2}}$$

$$\chi = \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi}}}\, e^{-\frac{a^2q^2}{2}} \tag{7}$$

und

$$\chi^*\chi = \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-a^2q^2}. \tag{8}$$

Wir erhalten eine Wahrscheinlichkeitsverteilung um den Wert $q=0$ mit einem mittleren Fehler $1/a\sqrt{2}$. Bezeichnen wir mit Δx und Δq das $\sqrt{2}$-fache des mittleren Fehlers, so ist

$$\begin{cases} \Delta x \Delta q = 1 \\ \Delta x \Delta p = \hbar. \end{cases} \tag{9}$$

Gaußverteilungen (5) und (8) für Ort und Impuls (um 0) mit der Unbestimmtheit (9) können also durch eine ψ-Funktion (6) erfaßt werden.

Eine andere, mit (5) verträgliche ψ-Funktion ist (γ reell):

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{(1+i\gamma)x^2}{2a^2}}.$$

Die Ausrechnung ergibt hier:

$$\chi = \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi}(1+i\gamma)}}\, e^{-\frac{a^2q^2}{2(1+i\gamma)}}$$

(durch Betrachtungen in der komplexen Ebene überzeugt man sich, daß

$$\sqrt{\alpha+i\beta}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\sqrt{\alpha+i\beta}\,x+i\delta)^2}\mathrm{d}x = \sqrt{\pi}$$

gilt, wenn α positiv ist). So folgt:

$$\chi^*\chi = \frac{a}{\sqrt{\pi(1+\gamma^2)}} e^{-\frac{a^2q^2}{1+\gamma^2}},$$

also
$$\Delta x \Delta q = 1 + \gamma^2 \geqq 1 .$$

Gaußverteilungen für Ort und Impuls (um 0) mit der Unbestimmtheit $\Delta x = a$, $\Delta q = b$ $(= \Delta p/\hbar)$ und $ab \geqq 1$ können durch

$$(10) \quad \begin{cases} \psi = \dfrac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{(1+i\gamma)x^2}{2a^2}} & \psi^*\psi = \dfrac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{a^2}} \\ \chi = \dfrac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \sqrt{\dfrac{\sqrt{1+\gamma^2}}{1+i\gamma}} e^{-\frac{(1-i\gamma)q^2}{2b^2}} & \chi^*\chi = \dfrac{1}{b\sqrt{\pi}} e^{-\frac{q^2}{b^2}} \end{cases}$$

mit $\sqrt{1+\gamma^2} = ab$ erfaßt werden. Wie frühere Rechnungen (Abschnitt 42) zeigten, geht im kräftefreien Fall der Zustand (6) im Laufe der Zeit in einen Zustand (10) mit $\gamma \neq 0$ über (von einer unwesentlichen Konstanten abgesehen); bei Vorhandensein von Kräften geht der Zustand (6) in einen anderen Zustand über.

Da im Laufe der Zeit $\Delta x \Delta p$ zunimmt, geht es nicht an, den Begriff des Zustandes auf den Fall maximaler Bestimmtheit $\Delta x \Delta q = 1$ zu beschränken. Daß der Wert 1 nicht unterschritten werden kann, läßt sich an Hand der Darstellungen (4) beweisen; doch sei der Beweis hier übergangen.

Mit der Wahrscheinlichkeit (5) ist weiter verträglich:

$$(11) \qquad \psi = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2a^2} + iq_0 x} .$$

Diese Funktion führt auf

$$\chi = \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{a^2(q-q_0)^2}{2}}$$

und

$$\chi^*\chi = \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-a^2(q-q_0)^2}$$

mit dem Mittelwert q_0 von q und $\Delta x \Delta q = 1$. Diese ψ-Funktion entspricht einem bewegten Teilchen (der zeitliche Verlauf kann aus Abschnitt 42 ersehen werden). Die Erweiterung auf $\Delta x \Delta q > 1$ sei dem Leser überlassen.

Wir kehren zum Allgemeinen zurück. *Für einen Zustand gibt es verschiedene äquivalente Beschreibungen.* Es gibt die die

Örter $\mathfrak{r}$ (neben der Zeit) hervorhebende Funktion $\psi(\mathfrak{r}, t)$, daneben die die Wellenzahlen $\mathfrak{q}$ (und damit die Impulse $\hbar\mathfrak{q}$) hervorhebende Funktion $\chi(\mathfrak{q}, t)$. Weiter können benutzt werden die Koeffizienten c_n der Entwicklung

$$\psi = \sum c_n u_n(\mathfrak{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t},$$

die die Energien E_n hervorheben, oder die Koeffizienten einer Entwicklung

$$\chi = \sum c_n v_n(\mathfrak{q})\, e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}.$$

Jede dieser äquivalenten Beschreibungen gibt auf die Frage nach der Wahrscheinlichkeit der Werte einer bestimmten physikalischen Größe direkte Auskunft (mit $\psi^*\psi$, $\chi^*\chi$, c^*c).

55. Ausstrahlung

Zu den Eigenschaften eines atomaren Systems, die häufig beobachtet werden, gehört die Ausstrahlung. Die Frage nach den *Strahlungsfrequenzen* und *Strahlungsamplituden* taucht dabei auf.

In der klassischen Beschreibung mittels des Teilchenbildes strahlt ein System mit einem Teilchen dann, wenn das elektrische Moment $e\mathfrak{r}$ mit den Komponenten ex, ey, ez zeitlich veränderlich ist. Wenn sich die Verhältnisse durch einen veränderlichen Dipol idealisieren lassen (Abstand vom strahlenden System groß gegen Ausmaß der Bewegung), so lehrt die klassische Elektrodynamik (der Kugelwelle – Elektrik, Abschnitt 62) einen Energieverlust durch Strahlung

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = -\frac{2}{3\,c^3}(e\ddot{\mathfrak{r}})^2. \tag{1}$$

Man kann die Strahlung berechnen, wenn man $\mathfrak{r}$ als Funktion der Zeit kennt. Die Strahlung läßt sich zerlegen in einen von x, von y und von z herrührenden Anteil.

Die durch eine Funktion ψ beschriebene physikalische Situation läßt keine Bestimmung von $x(t)$ zu. Es hat aber Sinn, von Mittelwerten

$$\bar{x} = \int \psi^* x\, \psi\, \mathrm{d}\tau \qquad \bar{y} = \int \psi^* y\, \psi\, \mathrm{d}\tau \qquad \bar{z} = \int \psi^* z\, \psi\, \mathrm{d}\tau \tag{2}$$

der x, y, z-Koordinaten zu sprechen. Wir versuchen, die Eigenschaften der Ausstrahlung diesen Mittelwerten zu entnehmen.

Ein System, dessen Energie festliegt, strahlt nicht. Strahlung kann nur mit einer physikalischen Situation verknüpft sein, deren Energie unbestimmt ist. Die einfachste Annahme, unter der wir Strahlung erhalten können, ist die, daß das System in einem von zwei festen Energiezuständen E_1 und E_2 ist. Dieser Zustand wird durch

$$\psi = c_1 e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} u_1(\mathfrak{r}) + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t} u_2(\mathfrak{r}) \tag{3}$$

beschrieben, wo c_1 und c_2 vorläufig offengelassene (komplexe) Konstante sind und $u_1(\mathfrak{r})$ und $u_2(\mathfrak{r})$ Lösungen der Schrödingergleichung für E_1 und E_2. Die u seien normiert

$$\int u_1^* u_1 \, \mathrm{d}\tau = \int u_2^* u_2 \, \mathrm{d}\tau = 1 . \tag{4}$$

Für diese physikalische Situation rechnen wir die mittlere x-Koordinate aus (für y und z gilt entsprechendes):

$$\begin{aligned} \int \psi^* x \psi \mathrm{d}\tau = c_1^* c_1 \int u_1^* x u_1 \mathrm{d}\tau + c_2^* c_2 \int u_2^* x u_2 \mathrm{d}\tau \\ + c_1^* c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1)t} \int u_1^* x u_2 \mathrm{d}\tau \\ + c_2^* c_1 e^{\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1)t} \int u_2^* x u_1 \mathrm{d}\tau . \end{aligned} \tag{5}$$

Der Ausdruck enthält einen zeitlich konstanten Anteil in den beiden ersten Gliedern und einen mit der Zeit veränderlichen Anteil in den beiden letzten Gliedern. Diese veränderlichen Glieder haben die Form

$$a e^{-i\omega t} + a^* e^{+i\omega t},$$

sind zusammen reell und stellen eine harmonische Schwingung mit der Frequenz

$$\omega = \frac{1}{\hbar}(E_2 - E_1)$$

dar. Im Zeitmittel geben sie null.

Der konstante Anteil ist also auch das Zeitmittel der gesuchten Größe. Er setzt sich zusammen aus den Mittelwerten

$$\int u_1^* x u_1 \mathrm{d}\tau \qquad \int u_2^* x u_2 \mathrm{d}\tau$$

der Zustände 1 und 2, die mit den Anteilen $c_1{}^*c_1$ und $c_2{}^*c_2$ vertreten sind. Wir erkennen in $c_1{}^*c_1$ oder $c_2{}^*c_2$ die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß der Situation (3) die Energie E_1 oder E_2 zukommt. Der veränderliche Anteil lehrt uns: Wenn die Energie nicht festliegt, vielmehr einen von zwei Werten E_1 und E_2 haben kann, so ist die mittlere Koordinate zeitlich veränderlich mit einer Frequenz

$$\omega = \frac{1}{\hbar}(E_2 - E_1). \tag{6}$$

Wir haben also die *Bohrsche Frequenzbedingung* (Abschnitt 20) aus unserer Quantenmechanik abgeleitet. Die *Amplitude* der Bewegung dieser mittleren Koordinate ist *durch* die Größen c_1 und c_2 und durch *die* von den Zuständen 1 und 2 allein abhängigen „*Übergangsgröße*“

$$x_{12} = \int u_1{}^* x u_2 \,\mathrm{d}\tau \tag{7}$$

bestimmt. Eine von null verschiedene Amplitude tritt nur auf, wenn c_1 und c_2 von null verschieden sind (die Energie also wirklich nicht festliegt) und wenn das Integral nicht verschwindet. Strahlung, die einem Übergang zwischen Zuständen entspricht, für die $x_{12} = 0$ ist, tritt nicht auf. Auf diese Weise können *Auswahlregeln* für die Übergänge, wie wir sie im vierten Kapitel oft betrachteten, erklärt werden.

Wenn die physikalische Situation mehr als zwei Energien haben kann, schreiben wir

$$\psi = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} u_n \tag{8}$$

und erhalten als Mittelwert der x-Koordinate:

$$\int \psi^* x \psi \,\mathrm{d}\tau = \sum_{n,m} c_n{}^* c_m e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t} \cdot \int u_n{}^* x u_m \,\mathrm{d}\tau \tag{9}$$

mit den Frequenzen

$$\omega_{nm} = \frac{1}{\hbar}(E_m - E_n) \tag{10}$$

und Amplituden, die durch

$$x_{nm} = \int u_n{}^* x u_m \,\mathrm{d}\tau \tag{11}$$

bestimmt sind.

Zeit und Energie sind komplementär (Abschnitt 40). Achten wir auf den zeitlichen Verlauf, so ist die Strahlung ein stetiger Vorgang. Achten wir auf die Energie, so finden wir bei verschiedenen Messungen verschiedene Energiewerte. Die Größen (11) bestimmen einerseits Amplituden und Intensitäten der (stetig gedachten) Strahlung, andererseits (unter Benutzung von (1)) Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge zu anderen Energien.

Die Übergangselemente (11) können auch als Entwicklungskoeffizienten von $x u_m$ angesehen werden. Die Entwicklung nach dem vollständigen Orthogonalsystem der u_n lautet nämlich:

$$x u_m = \sum_n x_{nm} u_n \qquad x_{nm} = \int u_n^* x u_m \, d\tau .$$

So wie wir eben Übergangselemente x_{nm} der in der Dipolstrahlung vorkommenden Größe x gebildet haben, können wir auch Übergangselemente p_{nm}, q_{nm} ... irgendwelcher Größen bilden; p, q ... können auch Operatoren sein. Für das Übergangselement $(pq)_{nm}$ des Produktes zweier Größen

$$(pq)_{nm} = \int u_n^* p q u_m \, d\tau$$

erhalten wir mit der Entwicklung

$$q u_m = \sum_l q_{lm} u_l$$

den Ausdruck:

$$(pq)_{nm} = \sum_l p_{nl} q_{lm} .$$

Die Übergangselemente einer Größe bilden eine Matrix, und *die Übergangselemente eines Produkts werden durch Multiplikation der Matrizen* (vgl. Abschnitt 34) erhalten.

Die Heisenbergsche Verschärfung des Korrespondenzprinzips bedeutete das Rechnen mit diesen Übergangselementen. Wir sehen jetzt die *Gleichwertigkeit der Heisenbergschen Verschärfung mit der Schrödingergleichung*.

56. Symmetrie und Auswahlregel

In der klassischen Mechanik tritt bei periodischen Bewegungen gelegentlich der Fall auf, daß neben der Grundfrequenz ω nur bestimmte Oberfrequenzen $\tau\omega$ (vielleicht

auch gar keine) auftreten. So kommt beim harmonischen Oszillator nur $\tau = \pm 1$, beim symmetrischen Oszillator $(U(x) = U(-x))$ nur $\tau = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \ldots$ vor. Das Korrespondenzprinzip schloß daraus Auswahlregeln für die Quantenzahl, beim harmonischen Oszillator $\Delta n = \pm 1$, beim symmetrischen Oszillator $\Delta n = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \ldots$. Wir wollen sehen, wie in der Quantenmechanik solche Auswahlregeln zustande kommen und betrachten den *eindimensionalen symmetrischen Oszillator* $U(x) = U(-x)$ mit Minimum bei $x = 0$.

Zur Energie E_n möge die Lösung $u_n(x)$ der Schrödingergleichung gehören. Dieselbe Gleichung wird für dasselbe E_n auch durch $u_n(-x)$, weiter durch $u_n(x) \pm u_n(-x)$ gelöst. Wenn sie nicht null ist, ist die Kombination mit dem +-Zeichen eine gerade, die mit dem —-Zeichen eine ungerade Funktion von x. Da zu E_n aber im eindimensionalen Fall (bis auf einen Faktor) nur eine einzige Eigenfunktion gehört, da weiter eine gerade und eine ungerade Funktion, die nicht überall null sind, wesentlich verschieden sind, muß entweder die Kombination mit dem +-Zeichen oder die mit dem —-Zeichen verschwinden.

Die Eigenfunktionen zum symmetrischen Potential sind entweder gerade oder ungerade, und zwar wechselt (nach dem Knotensatz) eine gerade mit einer ungeraden Eigenfunktion ab. Wir sprechen von zwei *Symmetriecharakteren der Eigenfunktionen.*

Die Übergangsmöglichkeit hängt vom Integral

$$\int u_n^* x u_m \, \mathrm{d}x$$

ab. Wenn u_n und u_m zum gleichen Symmetriecharakter gehören, so ist das Produkt $u_n^* u_m$ eine gerade Funktion, der Integrand ungerade, das Integral also null.

Es kombinieren immer nur gerade mit ungeraden Zuständen; es gilt die Auswahlregel: Δn ist ungerade.

Im *dreidimensionalen Fall* mit Symmetrie zur y, z-Ebene, $U(x) = U(-x)$ bleibt ein Teil der Schlüsse bestehen. Aus einer Lösung $u(x, y, z)$ lassen sich Lösungen $u(x, y, z) \pm u(-x, y, z)$ bilden. Es kann zufällig vorkommen,

daß zu einem Eigenwert zwei oder mehr Eigenfunktionen gehören. Die lassen sich aber dann mindestens aus solchen zusammensetzen, die in x gerade oder ungerade sind. *Wir können als unabhängige Eigenfunktionen solche wählen, die in die zwei Symmetriecharaktere: gerade und ungerade, zerfallen. Es finden nur Kombinationen zwischen geraden und ungeraden Zuständen statt.*

Der Umstand, daß eine bestimmte Symmetrie des Potentials U auf bestimmte Symmetriecharaktere der Eigenfunktionen und auf einfache Auswahlregeln für die Strahlung führt, wird uns noch öfter begegnen.

57. Rotationssymmetrie und Drehimpuls

Die Betrachtungen des Abschnittes 50 zeigten uns, daß im eindimensionalen Fall die Quantenzahl (auf die schon das Korrespondenzprinzip führte) zugleich die Knotenzahl der Eigenfunktionen ist. Das Korrespondenzprinzip lehrte uns in anderen Fällen das Vorkommen von Quantenzahlen, die Drehimpulsen entsprachen. Für solche Quantenzahlen galten Auswahlregeln ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$). Diese Sachverhalte: *Drehimpulsquantenzahlen und zugehörige Auswahlregeln*, müssen wir in der Theorie der Schrödingergleichung wiederfinden. Dazu betrachten wir zunächst den einfachsten Fall, in dem die klassische Mechanik einen zeitlich unveränderlichen Drehimpuls liefert, ein zweidimensionales Kraftfeld $U(x, y)$ mit Rotationssymmetrie um einen Punkt. Das Ergebnis unserer Überlegung wird auch eine Beziehung zum Abschnitt 56 haben: Auch hier liegt eine bestimmte Symmetrie des Kraftfeldes vor; auch diese Symmetrie wird zu einer Einteilung der Eigenfunktionen in Symmetriecharaktere und zu Auswahlregeln führen.

Wir führen Polarkoordinaten r, φ ein. Die Schrödingergleichung erhält unter Benutzung der Umrechnung

$$\Delta u = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{r^2\,\partial \varphi^2}\right) u$$

die Gestalt

$$(1) \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\,\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}\right) + [U(r) - E]\,u = 0\,.$$

Sie ist in den Koordinaten r, φ „separierbar", indem der Ansatz

$$u = f(r)\, e^{\pm i\lambda\varphi} \tag{2}$$

oder der Ansatz

$$u = f(r) \begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix} \lambda\varphi \tag{3}$$

auf die gewöhnliche Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\,m}(rf')' + \left[U(r) + \frac{\hbar^2\lambda^2}{2\,mr^2} - E\right] rf = 0 \tag{4}$$

für die Funktion f führt. Soll u eine eindeutige Funktion sein, so muß sie in φ die Periode 2π haben, d. h. λ eine ganze Zahl $\lambda = 0,\ 1,\ 2\ldots$ sein. Nimmt die potentielle Energie U nach außen hin zu, so muß mindestens für die niedrigeren E-Werte außen die Randbedingung $u = 0$, $f = 0$ erfüllt sein. Bei $r = 0$ muß, soll der Ansatz (2) oder (3) dort eine vernünftige Funktion darstellen, für $\lambda > 0$ ebenfalls $u = 0$, $f = 0$ sein. Für $\lambda = 0$ muß $u = f$ für $r = 0$ die Ableitung null haben. Die Unterschiede gegen den eindimensionalen Fall des vorigen Abschnittes sind gering, und man überzeugt sich leicht, daß auch hier der Knotensatz gilt. $f(r)$ kann reell gewählt werden. Man erhält für jedes λ eine Folge von Eigenwerten $E_{0\lambda}$, $E_{1\lambda}$, $E_{2\lambda} \ldots E_{n\lambda}$ mit den reellen Eigenfunktionen

$$u = f_{n\lambda}(r) \begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix} \lambda\varphi, \tag{5}$$

aus denen man

$$u = f_{n\lambda}(r)\,(a\cos\lambda\varphi + b\sin\lambda\varphi) = f_{n\lambda}(r)\,[c\cos(\lambda\varphi + \gamma)] \tag{6}$$

bilden kann (für $\lambda = 0$ fällt der Sinus weg). n ist die Zahl der kreisförmig verlaufenden Knotenlinien. Die cos-Eigenfunktionen (5) sind in Abb. 43 dargestellt. Wie man sieht, ist λ die Anzahl der radial verlaufenden Knotenlinien. Die reellen Funktionen u geben, in

$$\psi = e^{-i\omega t}\, u \tag{7}$$

eingesetzt, stehende Wellen. Wählen wir a und b in (6) nicht reell, so erhalten wir (für $\lambda \neq 0$) keine stehenden

Wellen; es gibt keine radial verlaufenden Knotenlinien. Die besonderen Kombinationen

$$(8) \qquad u = f_{n\lambda}(r)\,(\cos\lambda\varphi \pm i\sin\lambda\varphi) = f_{n\lambda}(r)\,e^{\pm i\lambda\varphi}$$

geben in (7) eingesetzt, umlaufende Wellen

$$\psi = e^{-i\omega t \pm i\lambda\varphi} f_{n\lambda}(r);$$

das Vorzeichen $\pm$ gibt den Umlaufsinn an.

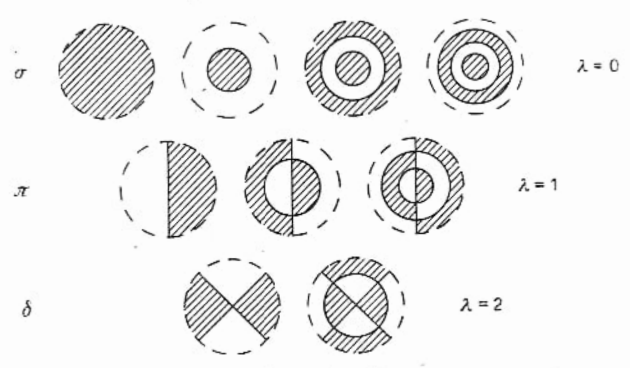


Abb. 43. Eigenfunktionen bei Rotationssymmetrie

Daß es keine anderen Eigenfunktionen als (6) gibt, kann man folgendermaßen einsehen. Nach dem Fourierschen Satz der Mathematik läßt sich u sicher in der Form

$$u = \sum_{\lambda} f_\lambda(r)\cos\lambda\varphi + g_\lambda(r)\sin\lambda\varphi$$

schreiben (f und g können komplex sein). Durch Einsetzen in die Gleichung (1) und Koeffizientenvergleich folgt, daß f_λ und g_λ der Differentialgleichung (4) genügen müssen. Wenn nicht zufällig zwei Eigenwerte $E_{n\lambda}$ zusammenfallen, so geht das nur für einen λ-Wert; u hat also die Form (6). Wenn zufällig zwei Eigenwerte $E_{n\lambda}$ zusammenfallen, so lösen auch Kombinationen der entsprechenden Funktionen (6) die Gleichung (1). *Die Rotationssymmetrie des Kraftfeldes hat zur Folge, daß die Eigenfunktionen bestimmte Symmetriecharaktere haben, die mit $\lambda = 0, 1, 2 \ldots$ bezeichnet werden können. Für $\lambda = 0$ gehört zu jedem Eigenwert eine Eigenfunktion, für $\lambda > 0$ gehören zu jedem Eigenwert zwei unab-*

hängige Eigenfunktionen (von zufälligem Zusammenfallen abgesehen).

Im Abschnitt 56 bei der Spiegelsymmetrie waren die Symmetriecharaktere beschrieben durch die Transformation, die die Eigenfunktion bei Ausführung der Spiegelung erfährt ($u \to u$ bzw. $u \to -u$). Hier bei der Rotationssymmetrie sind die Symmetriecharaktere durch explizite Angabe der Abhängigkeit vom Winkel φ beschrieben. Man kann sie aber auch hier beschreiben durch Angabe der Transformationen, die die Eigenfunktionen bei Ausführung der Deckoperationen des Kraftfeldes erfahren. Diese Deckoperationen sind die Drehung um einen beliebigen Winkel α ($\varphi \to \varphi + \alpha$), die Spiegelung an der Geraden $\varphi = 0$ ($\varphi \to -\varphi$) und die daraus zusammengesetzten Operationen. Aus den Funktionen (5) entstehen bei Drehung um α die Funktionen

$$f_{n\lambda}(r)\,(\cos\lambda\varphi\cos\lambda\alpha - \sin\lambda\varphi\sin\lambda\alpha)$$
$$f_{n\lambda}(r)\,(\cos\lambda\varphi\sin\lambda\alpha + \sin\lambda\varphi\cos\lambda\alpha),$$

die Funktionen (5) werden also nach dem Koeffizientenschema

$$\begin{pmatrix} \cos\lambda\alpha & -\sin\lambda\alpha \\ \sin\lambda\alpha & \cos\lambda\alpha \end{pmatrix}$$

transformiert; bei der Spiegelung ($\varphi \to -\varphi$) geht es nach dem Koeffizientenschema

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Im Falle $\lambda = 0$ reduzieren sich die Schemata auf die einreihigen Schemata (1) und (1). Die beiden Schemata zusammen beschreiben den Symmetriecharakter. Mit den Funktionen (8) wird der Symmetriecharakter durch die Schemata

$$\begin{pmatrix} e^{i\lambda\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\lambda\alpha} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

beschrieben, im Falle $\lambda = 0$ wieder durch (1) und (1).

Wir versuchen jetzt, den Drehimpuls wiederzuerkennen. Den Impulsen p_x und p_y des Teilchenbildes sind die Operatoren

$$p_x \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \qquad p_y \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$$

zugeordnet; dem Drehimpuls um die z-Achse

$$P = x p_y - y p_x$$

ordnen wir daher den Operator

$$P \to \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{9}$$

zu. (Wegen der Vertauschbarkeit von x und $\partial/\partial y$ usw. kommt es auf die Reihenfolge der Faktoren nicht an.) Drücken wir das totale Differential einer Funktion $u(x, y)$ einmal durch $\mathrm{d}x$ und $\mathrm{d}y$, das andere Mal durch $\mathrm{d}r$ und $\mathrm{d}\varphi$ aus:

$$x = r\cos\varphi$$

$$y = r\sin\varphi$$

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}u &= \frac{\partial u}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial u}{\partial y}\mathrm{d}y \\
&= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\cos\varphi + \frac{\partial u}{\partial y}\sin\varphi\right)\mathrm{d}r + \left(-\frac{\partial u}{\partial x} r\sin\varphi + \frac{\partial u}{\partial y} r\cos\varphi\right)\mathrm{d}\varphi \\
&= \left(\frac{x}{r}\,\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{y}{r}\,\frac{\partial u}{\partial y}\right)\mathrm{d}r + \left(x\frac{\partial u}{\partial y} - y\frac{\partial u}{\partial x}\right)\mathrm{d}\varphi,
\end{aligned}$$

so erkennen wir

$$x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial\varphi},$$

so daß dem Drehimpuls der Operator

$$P \to \frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{10}$$

zugeordnet ist. Mit

$$u = f(r)\, e^{\pm i\lambda\varphi}$$

folgt

$$\frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial u}{\partial\varphi} = \pm\lambda\hbar\cdot u,$$

während mit

$$u = f(r)\,{\cos \atop \sin}\,\lambda\varphi$$

nichts Einfaches folgt. So wie wir früher (Abschnitt 53) einer Funktion ψ einen Zustand mit fester Energie E entsprechen ließen, wenn

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi$$

war, so lassen wir jetzt *einer Wellenfunktion* $\psi(r, \varphi, t)$ *einen Zustand mit festem Wert* P *des Drehimpulses um eine feste Achse entsprechen, wenn*

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = P\psi \tag{11}$$

und φ *der Winkel um die feste Achse ist.*

Die Eigenfunktionen für $\lambda = 0$ *entsprechen dem festen Wert null des Drehimpulses. Für* $\lambda \neq 0$ *entsprechen die speziellen Kombinationen* $e^{\pm i\lambda\varphi}$ *Zuständen mit festen Werten* $\pm\lambda\hbar$ *des Drehimpulses.* Die Kombinationen $\begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix}\lambda\varphi$ entsprechen Zuständen ohne festen Wert des Drehimpulses, bei denen die beiden Drehimpulswerte $\pm\lambda\hbar$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit angetroffen werden können.

Bei der korrespondenzmäßigen Behandlung eines Teilchens im kugelsymmetrischen Kraftfeld haben wir die Zustände mit den Drehimpulsquantenzahlen $l = 0, 1, 2, 3 \ldots$ durch die Symbole $s, p, d, f \ldots$ bezeichnet (Abschnitt 25). Entsprechend wollen wir jetzt beim rotationssymmetrischen Kraftfeld den Zuständen mit $\lambda = 0, 1, 2, 3 \ldots$ die Symbole $\sigma, \pi, \delta, \varphi \ldots$ zuordnen.

Wir studieren jetzt die Auswahlregeln. Die Amplituden der Strahlung, die mit dem Übergang von E_1 zu E_2 verbunden ist, sind durch

$$\int u_1^* x u_2 \,\mathrm{d}\tau \qquad \int u_1^* y u_2 \,\mathrm{d}\tau$$

bestimmt. Statt dieser beiden Integrale untersuchen wir bequemer

$$\int u_1^* (x \pm iy)\, u_2 \,\mathrm{d}\tau = \int u_1^* r e^{\pm i\varphi} u_2 \,\mathrm{d}\tau .$$

Wenn u_1 und u_2 die besondere Form

$$u_1 = f_1(r)\, e^{im_1\varphi}$$
$$u_2 = f_2(r)\, e^{im_2\varphi}$$

haben, so wird

$$\int u_1^* r e^{\pm i\varphi} u_2 \,\mathrm{d}\tau = \int f_1(r) f_2(r)\, r^2 \,\mathrm{d}r \cdot \int e^{i(m_2 - m_1 \pm 1)\varphi} \,\mathrm{d}\varphi .$$

Dieses Integral wird nur dann nicht null, wenn

$$m_1 = m_2 \pm 1$$

ist. Es kommen nur die Übergänge vor, für die die Quantenzahl m sich um ± 1 ändert. Wenn u_1 und u_2 die allgemeinere Form

$$f(r)\,(a e^{i\lambda\varphi} + b e^{-i\lambda\varphi})$$

haben, so kommen nur die Übergänge vor, für die die Quantenzahl λ sich um ± 1 ändert; *wir haben die Auswahlregel*:

$$\Delta\lambda = \pm 1 .$$

Wir haben eben insofern ein vereinfachtes Modell behandelt, als wir die dritte Koordinate z unterdrückt haben. Gehen wir darum jetzt zu dem *dreidimensionalen Fall der Rotationssymmetrie* um die z-Achse über, so ist in der klassischen Mechanik die Drehimpulskomponente um diese Achse zeitlich konstant, und nach dem Korrespondenzprinzip ist sie $\pm\lambda\hbar$ $(\lambda = 0, 1, 2 \ldots)$. Mit Hilfe der Schrödingergleichung haben wir, Zylinderkoordinaten z, r, φ um die Rotationsachse einführend:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial}{r\partial r} + \frac{\partial^2}{r^2\partial\varphi^2}\right)u + [U(z, r) - E]\,u - 0$$

und können mittels des Ansatzes

$$u = f(z, r)\,e^{\pm i\lambda\varphi} \tag{12}$$

separieren. Damit haben wir die Aufgabe auf die Lösung von

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial}{r\partial r} - \frac{\lambda^2}{r^2}\right)f + [U(z, r) - E]\,f = 0 \tag{13}$$

zurückgeführt. Die Funktionen (12) entsprechen Zuständen mit festen Werten $\pm\lambda\hbar$ des Drehimpulses um die Rotationsachse.

Einer Wellenfunktion ψ (z, r, φ, t) entspricht ein Zustand mit festem Wert P_z des Drehimpulses um die z-Achse, wenn

$$\frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = P_z\psi$$

ist. Zu $\lambda = 0$ gibt es eine Eigenfunktion, die einem Zustand mit dem Drehimpuls 0 entspricht. Zu $\lambda \neq 0$ gibt es zwei unabhängige Eigenfunktionen. In der speziellen Form (12)

entsprechen sie Zuständen mit den Drehimpulsen $\pm\lambda\hbar$; sie ergeben auch umlaufende Wellen

$$\psi = f(z, r)\, e^{-i\omega t \pm i\lambda\varphi}.$$

Zur Herleitung der Auswahlregel haben wir die Integrale

$$\int u_1^* (x \pm iy)\, u_2 \,\mathrm{d}\tau = \int u_1^* r e^{\pm i\varphi} u_2 \,\mathrm{d}\tau$$

und

$$\int u_1^* z u_2 \,\mathrm{d}\tau$$

zu beachten. Mit den besonderen Formen

$$u = f(z, r)\, e^{im\varphi} \qquad m = \pm\lambda$$

(mit der Masse wird dieses m wohl nicht verwechselt werden) enthält das erste Integral den Faktor

$$\int e^{i(m_2 - m_1 \pm 1)\varphi} \,\mathrm{d}\varphi;$$

es ist nur dann nicht null, wenn

$$m_1 = m_2 \pm 1$$

ist. Das andere (der z-Richtung entsprechende) Integral enthält den Faktor

$$\int e^{i(m_2 - m_1)\varphi} \,\mathrm{d}\varphi;$$

es ist nur dann nicht null, wenn

$$m_1 = m_2$$

ist. Es kommen nur die Übergänge

$$\Delta m = 0,\ \pm 1$$

vor. Mit der allgemeinen Form

$$u = f(z, r)\,(a e^{i\lambda\varphi} + b e^{-i\lambda\varphi})$$

treten die Übergänge

$$\Delta\lambda = 0,\ \pm 1$$

auf. Achten wir auf die Polarisation der Strahlung, so finden wir *Schwingung des elektrischen Vektors in der z-Richtung nur bei den Übergängen $\Delta\lambda = 0$ und Schwingung des elektrischen Vektors senkrecht zur z-Richtung nur bei den Übergängen $\Delta\lambda = \pm 1$.*

Die durch die Zahl $\lambda = 0,\ 1,\ 2\ldots$ bezeichnete Eigenschaft der Eigenfunktionen ($u \sim e^{\pm i\lambda\varphi}$) können wir auch

als Symmetriecharakter bezeichnen. Es führt also die Achsensymmetrie des Potentials zu den Symmetriecharakteren $\lambda = 0, 1, 2 \ldots$ der Eigenfunktionen und zur Auswahlregel $\Delta\lambda = 0, \pm 1$.

Den kräftefreien Rotator mit fester Achse behandelt die klassische Mechanik mittels der Energiegleichung

$$\frac{P^2}{2A} - E = 0.$$

Durch Einführung des Operators

$$P \to \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

des Drehimpulses um die feste Achse erhalten wir die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2A} \frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2} - Eu = 0.$$

Sie hat die Eigenfunktionen

$$u \sim e^{\pm i\lambda\varphi} \qquad \lambda = 0, 1, 2 \ldots$$

mit den Eigenwerten

$$E = \frac{\hbar^2\lambda^2}{2A}. \tag{14}$$

Ein Massenpunkt, der sich in festem Abstand um eine Achse ohne winkelabhängige Kraft bewegen kann, läßt sich als Grenzfall des rotationssymmetrischen Kraftfeldes $U(z, r)$ ansehen. U hat ein so scharfes Minimum bei r_0, daß r nie merklich von r_0 abweicht (die Abhängigkeit des U von z ist jetzt gleichgültig). Der Schreibweise

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial}{r_0 \partial r}\right) f + \left(U - E - \frac{\hbar^2\lambda^2}{2mr_0^2}\right) f = 0$$

der Gleichung (13) sieht man an, daß f von λ ganz unabhängig ist und die Eigenwerte gemäß

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2\lambda^2}{2A}$$

von λ abhängen. Der Rotationsanteil ist in Übereinstimmung mit (14).

58. Kugelsymmetrie

Für ein Teilchen in einem kugelsymmetrischen Kraftfeld $U(r)$ ergibt die klassische Mechanik eine ebene Bahnkurve und einen nach Größe und Richtung konstanten Drehimpulsvektor $\mathfrak{P}$. Das Korrespondenzprinzip der Quantentheorie liefert diskrete Werte $l\hbar$ des Drehimpulses und die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$. Wir haben früher (Abschnitt 25) bei der Erklärung der Atomspektren davon Gebrauch gemacht. Jetzt wollen wir untersuchen, wie diese oder entsprechende Eigenschaften kugelsymmetrischer Kraftfelder sich aus der Schrödingergleichung schließen lassen.

In der Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u + [U(r) - E]\,u = 0 \tag{1}$$

führen wir räumliche Polarkoordinaten r, ϑ, φ ein. Der Δ-Operator schreibt sich dann

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\,\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\,\Lambda, \tag{2}$$

wo Λ ein Operator ist, der nur Funktionen von ϑ und Differentiationen nach ϑ und φ enthält (von dem Ausdruck für Δ sind uns die beiden ersten Glieder, die bei kugelsymmetrischen Funktionen allein auftreten, bekannt; gemischte Ableitungen nach r und nach ϑ oder φ können wegen der Orthogonalität der Koordinaten nicht auftreten und die Ableitungen nach den Winkeln müssen aus Dimensionsgründen mit dem Faktor $1/r^2$ behaftet sein). Wir versuchen, die Gleichung (1) mittels Separation, also durch den Ansatz

$$u = f(r)\cdot g(\vartheta, \varphi)$$

zu lösen.

Wir lösen zunächst die ähnliche, aber einfachere Gleichung

$$\Delta u = 0. \tag{3}$$

Bleiben wir hier bei den rechtwinkligen Koordinaten, so

erkennen wir leicht die homogenen, ganzen rationalen Lösungen, die „*Kugelfunktionen*“:

$$(4)\quad \begin{cases} u = 1 & \text{(eine Funktion nullter Ordnung)} \\ u = x,\ y,\ z & \text{(drei Funktionen erster Ordnung)} \\ u = xy,\ yz,\ zx, & \\ \quad x^2 - y^2,\ 3z^2 - r^2 & \text{(fünf Funktionen zweiter Ordnung)} \\ \ldots; & \end{cases}$$

allgemein gibt es $2l+1$ *unabhängige Kugelfunktionen* l-ter *Ordnung*. Setzen wir nämlich den homogenen, ganzen rationalen Ansatz l-ten Grades

$$u = \sum c_{\alpha\beta\gamma} x^\alpha y^\beta z^\gamma \qquad \alpha + \beta + \gamma = l$$

in die Gleichung (3) ein, so wird durch Koeffizientenvergleich:

$$(\alpha+1)(\alpha+2)\, c_{\alpha+2,\beta,\gamma} + (\beta+1)(\beta+2)\, c_{\alpha,\beta+2,\gamma} + (\gamma+1)(\gamma+2)\, c_{\alpha,\beta,\gamma+2} = 0;$$

zwischen den

$$\frac{(l+1)(l+2)}{2} = \frac{l^2}{2} + \frac{3l}{2} + 1$$

Koeffizienten $c_{\alpha\beta\gamma}$ bestehen also

$$\frac{l(l-1)}{2} = \frac{l^2}{2} - \frac{l}{2}$$

Beziehungen, so daß $2l+1$ Koeffizienten frei gewählt werden können. Die homogenen Kugelfunktionen l-ter Ordnung können wir nach Einführung von Polarkoordinaten in der Form

$$u = r^l Y_l(\vartheta, \varphi)$$

schreiben, und durch Einsetzen in

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda\right) u = 0$$

erhalten wir damit

$$[l(l+1) + \Lambda]\, Y_l = 0,$$

also

$$(5)\qquad \Lambda Y_l = -l(l+1)\, Y_l.$$

Die „Kugelflächenfunktionen" $Y_l(\vartheta, \varphi)$ sind also die Eigenfunktionen des Operators Λ; die Eigenwerte sind $-l\,(l+1)$.

Für $l = 0,\ 1,\ 2$ erhält man (mit willkürlichem Faktor):

$$Y_0 = 1$$

$$Y_1 = \cos\vartheta, \qquad \sin\vartheta \, {}^{\cos}_{\sin}\, \varphi$$

$$Y_2 = 1 - 3\cos^2\vartheta, \qquad \sin 2\vartheta \, {}^{\cos}_{\sin}\, \varphi, \qquad \sin^2\vartheta \, {}^{\cos}_{\sin}\, 2\varphi,$$

die Funktionen sind in Abb. 44 dargestellt (für ${}^{\cos}_{\sin}$ jeweils nur eine).

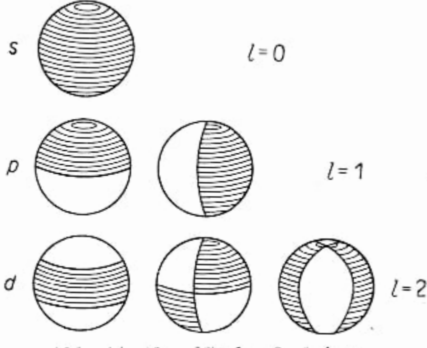


Abb. 44. Kugelflächenfunktionen

Die $Y_l(\vartheta, \varphi)$ sind die dreidimensionalen Erweiterungen der ${}^{\cos}_{\sin}$-Funktionen; letztere waren die Eigenfunktionen des Operators $\partial^2/\partial\varphi^2$, der beim zweidimensionalen Δ-Operator auftrat.

Wir können jetzt die Gleichung (1) durch Separation mit dem Ansatz

$$u = f(r)\, Y_l(\vartheta, \varphi) \tag{6}$$

lösen; er führt sie nämlich auf eine gewöhnliche Differentialgleichung zurück:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(f'' + \frac{2}{r} f'\right) + \left[U(r) + \frac{\hbar^2 l\,(l+1)}{2mr^2} - E\right] f = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(rf)'' + \left[U(r) + \frac{\hbar^2 l\,(l+1)}{2mr^2} - E\right] rf = 0. \tag{7}$$

Diese Gleichung (7) stimmt überein mit der Schrödingergleichung des eindimensionalen Falles für das Potential

$$\bar{U} = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

und die gesuchte Funktion rf. Für rf gilt auch bei $r = 0$ stets die Randbedingung $rf = 0$. Bei den Anwendungen auf die Bewegung eines Elektrons im Atom hat $\bar{U}$ den Verlauf der Abb. 45 ($U \sim 1/r$ für H-Atom, für andere Atome qualitativ ähnlich). Bei solchem Verlauf liefert der Knotensatz für jedes l eine Folge von Eigenwerten $E_{n,l}$ mit Eigenfunktionen $f_{n,l}(r)$. Wir finden so die beiden Quantenzahlen n, l wieder, die uns früher das Korrespondenzprinzip gelehrt hatte.

Daß man mit dem Ansatz (6) wirklich alle Lösungen der Schrödingergleichung (1) erhält, kann man folgendermaßen einsehen. Als für festes r eindeutige Funktion von ϑ, φ läßt sich u nach Kugelflächenfunktionen eindeutig entwickeln:

Abb. 45. Atompotential

(8) $$u = \sum_{l,m} f_{l,m}(r)\, Y_l^{(m)}(\vartheta, \varphi)$$

(die verschiedenen Y zu jedem l sind durch m unterschieden). Die Schrödingergleichung ist aber für jedes l nur für besondere Werte $E_{n,l}$ mit den richtigen Randwerten zu lösen. Von zufälliger Gleichheit zweier $E_{n,l}$ abgesehen, enthält also die Lösung (8) nur ein einziges l. Bei zufälliger Gleichheit zweier $E_{n,l}$ läßt sich die Lösung als Kombination von Lösungen (6) darstellen.

Bei kugelsymmetrischem Kraftfeld zerfallen die Eigenfunktionen in die Symmetriecharaktere $l = 0, 1, 2 \ldots$. Sie sind hier beschrieben durch die Angabe der expliziten Abhängigkeit der Eigenfunktionen von den Winkeln ϑ und φ. Die Beschreibung durch Angabe der Transformation, die die Eigenfunktionen bei Ausführung der Deckoperationen erfahren, ist hier viel umständlicher. Die Deckoperationen sind neben der Spiegelung am Nullpunkt ($x, y, z \to -x, -y, -z$)

die Drehungen um einen Punkt, die etwa durch die drei Eulerschen Winkel zu beschreiben wären. Die Transformationsschemata müssen also diese drei Winkel enthalten. Für den Fall eines Teilchens im kugelsymmetrischen Kraftfeld können wir sie entbehren (für die vollständige Behandlung des Falles mehrerer Teilchen im kugelsymmetrischen Kraftfeld wären sie aber notwendig). Die Transformationen der Eigenfunktionen bei Spiegelung am Nullpunkt sind einfach angebbar. Bei geradzahligem l bleiben die Eigenfunktionen ungeändert, bei ungeradzahligem l werden sie mit -1 multipliziert.

Neben der Kugelsymmetrie um den Punkt $r=0$ besteht auch Rotationssymmetrie um eine beliebig durch $r=0$ gelegte Achse $\vartheta=0$. Daraus folgt (Abschnitt 57), daß sich die Y_l darstellen lassen als Kombinationen der Funktionen

$$Y_l^{(m)} = P_l^{(m)}(\vartheta)\, e^{i m \varphi}, \tag{9}$$

die Zuständen mit dem Drehimpuls $\hbar m$ um die gewählte Achse entsprechen. Der ganzen rationalen Schreibweise (4) der Kugelfunktionen sieht man leicht an, daß zu l die $2l+1$ Werte $m=-l, -l+1 \ldots +l$ gehören. *Die Funktion* (6) *bedeutet also einen Zustand, in dem Zustände enthalten sind mit den festen Werten* $m=-l\hbar, -(l-1)\hbar \ldots +l\hbar$ *des Drehimpulses um eine beliebig gewählte Achse durch das Kraftzentrum.*

Wir erwarten danach, daß l irgendwie den Betrag des Gesamtdrehimpulses bezeichnet. In der Tat hängt der Operator Λ mit dem Gesamtdrehimpuls zusammen. Der dem Quadrat des Gesamtdrehimpulses entsprechende Operator ist:

$$\begin{aligned}\mathfrak{P}^2 \to -\hbar^2 &\left[\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right] \\ = -\hbar^2 &\left[\sum_3 x^2\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - 2\sum_3 xy\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - 2\sum_3 x\frac{\partial}{\partial x}\right];\end{aligned}$$

dabei gibt die Ziffer unter dem Summenzeichen die Anzahl der entsprechenden Summenglieder an (in denen zyklisch x, y, z permutiert ist). Den Λ-Operator können wir nach (2) in der Form

$$\Lambda \ldots = r^2 \Delta \ldots - r\frac{\partial^2}{\partial r^2} r \ldots$$

schreiben. Unter Benutzung von

$$r\frac{\partial}{\partial r} = \sum_3 x\frac{\partial}{\partial x}$$
$$\frac{\partial}{\partial r}r\ldots = 1 + \sum_3 x\frac{\partial}{\partial x}$$

erhalten wir:

$$\Lambda = \sum_3 x^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \sum_3 x^2\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - 2\sum_3 x\frac{\partial}{\partial x} - \sum_3 x^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2\sum_3 xy\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}.$$

Der Operator des Quadrates des Drehimpulses ist also

$$\mathfrak{P}^2 \to -\hbar^2\Lambda. \tag{10}$$

Nach (5) hat also ein *Zustand* (6) *das Drehimpulsquadrat* $\hbar^2 l(l+1)$. Unser jetziges l ist genau die Quantenzahl, die wir bei der korrespondenzmäßigen Behandlung (Abschnitt 24) mit l bezeichneten. Auch die Bezeichnung s, p, d, f ... der Zustände mit $l = 0, 1, 2, 3$ ... wollen wir übernehmen.

Die Ausrechnung der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ mit Hilfe von Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen wollen wir übergehen.

Für manche Anwendungen ist es wichtig zu wissen, wie sich das Schema der Eigenwerte verändert, wenn das Kraftfeld stetig von einem kugelsymmetrischen in ein nur achsensymmetrisches übergeht. Haben wir ein Atom, das wir vorläufig durch ein kugelsymmetrisches Kraftfeld mit einem Elektron annähern, in einem homogenen elektrischen Feld, das wir stetig anwachsen lassen, so haben wir gerade einen solchen Übergang von der Kugelsymmetrie zur Achsensymmetrie. Den gleichen Übergang haben wir, wenn wir eine zweiatomige Molekel (als Kraftfeld mit einem Elektron idealisiert) dadurch hergestellt denken, daß wir bei einem Atom den Kern teilen und die Teile stetig auseinanderführen.

In dem entstehenden, nur achsensymmetrischen Falle haben wir die Symmetriecharaktere σ, π, δ ...; die Eigenfunktionen müssen sich stetig an die Eigenfunktionen des kugelsymmetrischen Falles anschließen. An eine Funktion vom Charakter s kann sich gemäß (9) nur eine Funktion vom Charakter σ anschließen. Aus einer p-Funktion entsteht eine

σ- und zwei π-Funktionen. Die beiden π-Funktionen gehören stets zum gleichen Eigenwert; dagegen brauchen jetzt die Eigenwerte der σ- und der π-Funktionen nicht mehr zusammenzufallen, und sie tun es, von Zufällen abgesehen, auch nicht. *Beim Übergang von der Kugelsymmetrie zur Achsensymmetrie spaltet* also *ein s-Zustand nicht auf*; *ein p-Zustand* spaltet *in einen σ- und einen π-Zustand* auf; wie man entsprechend einsieht, spaltet *ein d-Zustand in einen σ-, einen π- und einen δ-Zustand* auf.

Ein Atom in einem homogenen Magnetfeld hat eine andere Symmetrie als die des Kraftfeldes $U(z, r)$ des Abschnittes 57. Die Spiegelung $\varphi \to -\varphi$ ist nämlich keine Deckoperation (die magnetische Feldstärke ist ja ein Drehvektor). Eigenfunktionen $f(z, r)\, e^{i m \varphi}$ und $f(z, r)\, e^{-i m \varphi}$ gehören i. allg. nicht zum gleichen Eigenwert. Es spaltet entsprechend ein s-Zustand nicht, ein p-Zustand in drei, ein d-Zustand in fünf Zustände auf.

59. Besondere Kraftfelder

Für einige besondere Kraftfelder $U(r)$ läßt sich die Schrödingergleichung streng lösen. Es sind im Wesentlichen die, die wir schon beim Korrespondenzprinzip behandelt haben.

Auf einen *Massenpunkt, der sich* ohne winkelabhängige Kraft *auf einer festen Kugel bewegen kann*, kann man in der klassischen Mechanik die Energiegleichung

$$\frac{\mathfrak{P}^2}{2\, m a^2} - E = 0$$

anwenden. Mittels des Operators

$$\mathfrak{P}^2 \to -\hbar^2 \Lambda$$

des Drehimpulsquadrates erhalten wir die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\, m a^2} \Lambda u - E u = 0$$

mit den Eigenfunktionen

$$u \sim Y_l(\vartheta, \varphi)$$

und den Eigenwerten

$$E = \frac{\hbar^2}{2\,m a^2}\, l\,(l+1)\,. \tag{1}$$

Beim Korrespondenzprinzip (Abschnitt 22) konnten wir nicht unterscheiden, ob $\hbar^2 l^2/2\,ma^2$ oder $\hbar^2 l(l+1)/2\,ma^2$ richtiger wäre. Beim Rotator mit fester Achse (Abschnitt 57) ergab die Schrödingergleichung l^2 als Faktor, hier ergibt sie $l\,(l+1)$.

Durch Grenzübergang vom kugelsymmetrischen Kraftfeld $U(r)$ her erhalten wir das gleiche. $U(r)$ soll bei $r=a$ ein so scharfes Minimum haben, daß r nie merklich von a abweicht. Die Lösung rf der Gleichung (7) des vorigen Abschnittes hängt dann nicht mehr von l ab; die Abhängigkeit der Eigenwerte von l ist durch

$$E = E_n + \frac{\hbar^2}{2\,m a^2}\, l\,(l+1)$$

angegeben. Für das tiefste n sind die Eigenwerte am linken Rande der Abb. 46 gezeichnet (die Buchstaben s, p, d ... entsprechen $l=0$, 1, 2 ...; die Ziffern werden später verständlich).

Beim Kraftfeld $U \sim r^2$, wir schreiben $U = \frac{m}{2}\,\omega^2 r^2$, dem *isotropen harmonischen Oszillator* mit der Frequenz ω, können wir die Schrödingergleichung sowohl in rechtwinkligen Koordinaten x, y, z, als auch in Polarkoordinaten r, ϑ, φ separieren. Für den *harmonischen Oszillator in einer Dimension* gab das Korrespondenzprinzip

$$E = \hbar\omega\,(n+\alpha)\,,$$

die Überlegungen der BWK-Methode (Abschnitt 52) gaben als Näherung

$$E = \hbar\omega\,(n+1/2)\,.$$

Der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\,m}\,u'' + \left(\frac{m}{2}\,\omega^2 x^2 - E\right) u = 0$$

sieht man an, daß

$$u \sim e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

die Eigenfunktion zum tiefsten Eigenwert $E=\hbar\omega/2$ ist (durch Einsetzen). Die anderen Eigenwerte findet man durch Entwicklung der Eigenfunktionen

$$u=e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}(c_0+c_1x+c_2x^2+\ldots)$$

zu

$$E=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right). \tag{2}$$

Für den dreidimensionalen Oszillator findet man entsprechend

$$E=\hbar\omega\left(n+\frac{3}{2}\right),$$

wo n die Summe der Knotenzahlen zur x-, zur y- und zur z-Richtung ist. Die Separation in Polarkoordinaten liefert

$$E=\hbar\omega\left(2\,n_r+l+\frac{3}{2}\right),$$

wo n_r die Anzahl der r-Knoten ist ($n_r=0,\ 1,\ 2\ \ldots$). Die Eigenwerte sind in der dritten Spalte der Abb. 46 angegeben.

Im Falle eines *Elektrons im Wasserstoffatom* ist $U=-e^2/r$; das Korrespondenzprinzip ergab

$$E=-\frac{me^4}{2\,\hbar^2n^2}\qquad n=1,\,2,\,3\,\ldots, \tag{3}$$

wobei statt n allerdings auch $n+\alpha$ stehen könnte. Die Schrödingergleichung läßt sich hier auch durch Reihenentwicklungen lösen und liefert genau die Eigenwerte (3) mit

$$n=n_r+l+1\,.$$

Die Zustände $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ ... usw. haben also Eigenfunktionen ohne r-Knoten; die Zustände $2s$, $3p$, $4d$ ... solche mit einem r-Knoten usw. Die Eigenwerte sind in der rechten Spalte der Abb. 46 angegeben.

Auch der *Potentialtopf*

$$U=\begin{cases}0 & (r<a)\\ \infty & (r>a)\end{cases}$$

läßt sich leicht behandeln. Die Gleichung für den Anteil $f(r)$ der Eigenfunktionen $u=f(r)\,Y_l(\vartheta,\varphi)$ läßt sich mit Zylinderfunktionen lösen. Die Eigenwerte sind dadurch zu bestimmen,

daß $r = a$ eine Nullstelle von f sein muß. Die Eigenwerte sind in der zweiten Spalte der Abb. 46 aufgetragen.

Bei vielen Anwendungen der Quantentheorie hat man es mit einem Potential $U(r)$ zu tun, das mit keinem der betrachteten Fälle genau übereinstimmt, das vielleicht auch nur genähert oder nur im qualitativen Verlauf bekannt ist. Da ist es nützlich, durch Vergleich der bekannten Fälle eine Art

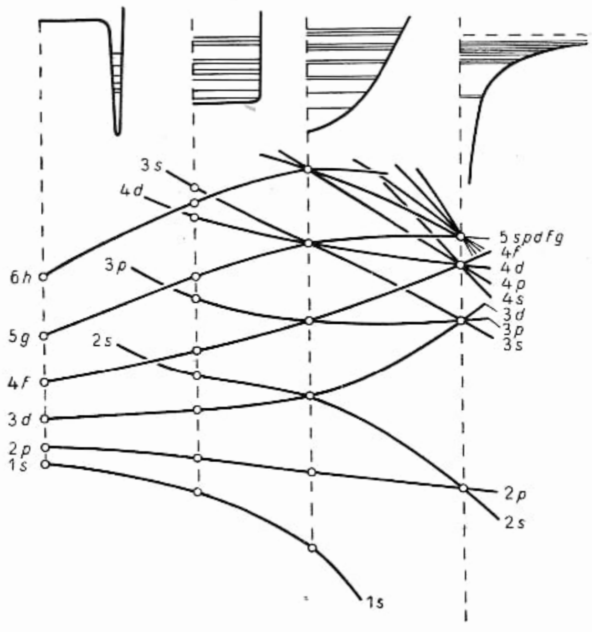


Abb. 46. Vergleich einiger kugelsymmetrischer Kraftfelder

Interpolation für andere Fälle zu ermöglichen. Diesem Ziel soll Abb. 46 dienen. Am oberen Rande sind vier Potentialverläufe $U(r)$ gezeichnet, die vom außen liegenden scharfen Minimum über das konstante Potential $(r < a)$ und über ein Potential mit Minimum bei $r = 0$ bis zu einem Potential mit tiefem Trichter bei $r = 0$ einer einsinnigen Veränderung entsprechen. Es sind die vier Potentiale, die wir in diesem Abschnitt betrachtet haben. Die waagrechten Striche geben die Lage der Eigenwerte an. Darunter sind die Eigenwerte

noch einmal in größerem Maßstabe angegeben. Eigenwerte mit gleichen Quantenzahlen n_r, l sind durch Linien verbunden, angeschrieben ist die Zahl $n = n_r + l + 1$ und der l entsprechende Buchstabe s, p, d .... Die zwei noch freien Konstanten in $U(r)$, Nullpunkt und Breite, sind so gewählt, daß die Verbindungen möglichst waagrecht liegen. Die Bewegung der Elektronen in den Atomen (außer H) erfolgt in einem Kraftfeld, das bei $r = 0$ stärker gegen $-\infty$ geht als $-e^2/r$. Hierfür haben wir die Kurven der Abb. 46 nach rechts zu extrapolieren und erhalten die Reihenfolge $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ ... (vgl. Abschnitt 30). Als Kraftfeld für die Neutronen und Protonen im Atomkern scheint (auf Grund von Erfahrungen über den Kernbau) ein in Abb. 46 mehr in der Mitte liegendes Kraftfeld in Betracht zu kommen, also die Reihenfolge $1s$, $2p$, $3d$ oder $2s$ usw.

Bei der korrespondenzmäßigen Behandlung der Atomspektren spielte die *Rydbergsche Termformel* eine große Rolle (Abschnitte 17 und 26). Sie beruhte darauf, daß die potentielle Energie $U(r)$ für die Bewegung des Leuchtelektrons in größerem Abstande vom Atomkern durch die Coulombsche potentielle Energie $-Ze^2/r$ ersetzt werden konnte. Unter der gleichen Voraussetzung läßt sich die Rydberg-Formel auch im Rahmen der Behandlung mittels der Schrödingergleichung begründen.

Die Schrödingergleichung für das Leuchtelektron des Atoms sei bereits auf die Gleichung für $f(r)$ zurückgeführt (Abschnitt 58) und $U_A(r)$ sei die darin auftretende potentielle Energie, die also das Glied $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ mitenthält. Wir vergleichen diese potentielle Energie $U_A(r)$ mit der Coulombschen potentiellen Energie

$$U_C(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}.$$

In einem äußeren Gebiet II ($r > r_1$) sollen sich U_A und U_C nicht merklich unterscheiden, wohl aber im inneren Gebiet I ($r < r_1$), vgl. Abb. 47. Wir denken uns nun die aus der Schrödingergleichung folgende Gleichung für $f(r)$ sowohl mit U_A als auch mit U_C gelöst. Da für große Quantenzahlen n die

Eigenwerte E von Null wenig abweichen, hängt auch der Verlauf der Funktion $f(r)$ im Gebiet I wenig von n ab; wir können ihn durch den Verlauf für $E=0$ ersetzen; für $r=0$ ist die Randbedingung erfüllt. Mit U_C erhalten wir einen anderen Verlauf als mit U_A. Für U_A ist $f(r)$ öfter durch Null gegangen als für U_C, wir können sagen, $f(r)$ kommt für U_A bei $r=r_1$ mit einer anderen „Phase" an als $f(r)$ für U_C. Lassen wir die Phase von Nullstelle zu Nullstelle um 1 fortschreiten, so bekommt die Phasendifferenz (U_A gegen U_C) einen Zahlenwert, wir nennen ihn α.

Im Gebiet II hängt der Verlauf von f erheblich von n ab, indem für jedes um 1 höhere n die Knotenzahl um 1 steigt. Wegen der Phasendifferenz α wird die Randbedingung bei $r=\infty$ für U_A und U_C mit verschiedenen Eigenwerten E erfüllt; für U_C mit den Werten

$$E=-\frac{Z^2me^4}{2\,\hbar^2n^2}.$$

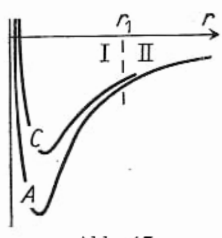


Abb. 47.
Zur Rydbergformel

Wenn wir eine Zahl n^* so einführen, daß für U_A und U_C

$$E=-\frac{Z^2me^4}{2\,\hbar^2n^{*2}}$$

geschrieben wird, so ist für U_C die Randbedingung bei $r=\infty$ mit ganzzahligen n^* erfüllbar, für U_A i. allg. mit nichtganzzahligen n^*. Wenn die Phasendifferenz α zufällig eine ganze Zahl ist, so ist auch n^* ganzzahlig und durch Abzählung der Nullstellen ergibt sich $n=n^*+\alpha$. Allgemein können wir n^* mit der Phase verknüpfen, mit der die Funktionen $f(r)$, die die Randbedingung bei $r=\infty$ erfüllen, von außen her bei $r=r_1$ ankommen, die Phase steigt um 1, wenn n^* um 1 steigt, und n^* können wir uns (solange wir uns um die Randbedingung bei $r=0$ nicht kümmern) als stetige Variable denken. Da die genannte Phase eine glatte Funktion von n^* sein muß, ist sie bis auf eine additive Konstante n^* selbst. Da die Funktion in II im Punkte $r=r_1$ an die Phase der Funktion in I passen muß, ergibt sich allgemein

$$n-n^*=\alpha$$

und die „*Rydberg-Formel*“:

$$E = -\frac{Z^2 m e^4}{2\hbar^2 (n-\alpha)^2}.$$

Für die Ableitung war die Annahme wichtig, daß für das Gebiet I die Änderung von E bei einer Änderung von n nichts Wesentliches ausmacht, n also groß genug ist. Beim nächsten Schritt der Näherung würde man die Phase, mit der die Funktion in I bei $r = r_1$ ankommt, nicht als von E unabhängig, sondern als lineare Funktion von E ansehen. Die Phasendifferenz zwischen U_A und U_C wird dann nicht α, sondern $\alpha + \beta E$, und man erhält die „*Ritz-Formel*“:

$$E = -\frac{Z^2 m e^4}{2\hbar^2 (n-\alpha-\beta E)^2}$$

(im Abschnitt 26 waren α und β mit entgegengesetztem Vorzeichen gewählt).

Solange man die Elektronen eines Atoms als „Leuchtelektronen“ einzeln in einem kugelsymmetrischen Kraftfeld behandelt, also von der feineren Wechselwirkung absieht, unterscheidet sich die Behandlung mit der Schrödingergleichung nicht von der korrespondenzmäßigen Behandlung. Es fehlt noch eine Begründung des Prinzips vom Schalenabschluß. Dieses Prinzip lautet jetzt so, daß jeder Zustand, der zu einer unabhängigen Eigenfunktion gehört, höchstens von zwei Elektronen eingenommen werden kann. Diese Begründung kann erst in einer Theorie des Mehrteilchensystems mit ununterscheidbaren Teilchen gegeben werden.

Achtes Kapitel

QUANTENMECHANIK DES MEHRTEILCHENSYSTEMS

60. Grundlegung

Als eine zentrale Aussage der Quantentheorie sehen wir folgende an: *Die physikalische Wirklichkeit ist nicht durch ein anschauliches Modell abbildbar.* Während z. B. die Bewegungen der Planeten um die Sonne durch ein solches Modell abbildbar sind, ist es das Verhalten der Elektronen in einem Atom nicht.

Die physikalische Wirklichkeit ist aber doch ein Stück weit durch anschauliche Modelle abbildbar. Teile der Erscheinungen an der Materie sind beschreibbar mit einer *Mechanik*, angewandt auf Elementarteilchen. Mechanik nennen wir dabei die Benutzung von Ortskoordinaten und Impulskomponenten für diese Teilchen, die Beschreibung ihrer Massen und der Kräfte zwischen ihnen durch gewisse Funktionen (etwa Lagrange- oder Hamilton-Funktion) und die Berechnung des Ablaufes der Bewegungen aus Bewegungsgleichungen. Auch auf der Stufe der Quantentheorie bleibt die Aufgabe, zu versuchen, die beobachtbaren Erscheinungen in dieser Weise als Bewegungen von Elementarteilchen zu erklären. Widerlegt ist nur die Behauptung, daß die Gesamtheit der physikalischen Erfahrungen sich so ohne Widerspruch beschreiben ließe, widerlegt durch die Erfahrungen am Atom, besonders deutlich durch die Erfahrungen an den Materiewellen.

Andere Teile der Erfahrung an der Materie sind beschreibbar mit einer *Feldtheorie*. Feldtheorie nennen wir dabei die Benutzung von Feldgrößen, um die physikalischen Sachverhalte an den verschiedenen Stellen des Raumes und zu den verschiedenen Zeiten zu beschreiben, die Fassung der allgemeinen Eigenschaften in Feldgleichungen und die Berechnung des Ablaufes des Geschehens aus diesen Feldgleichungen. Wir haben auch hier die Aufgabe, zu versuchen, die beobachteten Erscheinungen in dieser Weise als Feldvorgänge zu erklären. Widerlegt ist nur die Behauptung, daß die Gesamtheit der physikalischen Erfahrungen sich so ohne Widerspruch beschreiben ließe, widerlegt insbesondere durch die Erfahrung mit den Elementarteilchen.

Die Art und Weise, wie die Mechanik der Elementarteilchen in ihrer Gültigkeit einzuschränken ist, wird z. B. durch die Analyse der Orts-, Zeit-, Impuls- und Energiemessungen aufgezeigt (Abschnitt 40), die zu den Unbestimmtheitsbeziehungen

$$(1) \qquad \begin{cases} \Delta x \Delta p_x \gtrapprox \hbar \\ \Delta y \Delta p_y \gtrapprox \hbar \\ \Delta z \Delta p_z \gtrapprox \hbar \\ \Delta t \Delta E \gtrapprox \hbar \end{cases}$$

führen. Für Vorgänge, bei denen das elementare Wirkungsquantum als zu klein vernachlässigt werden kann, kann also die klassische Mechanik ungeändert beibehalten werden; für feinere Vorgänge aber sind ihre Begriffe und Beziehungen so abzuändern, daß sie den Unbestimmtheitsbeziehungen Rechnung tragen. In unseren bisherigen Überlegungen geschah das etwa, indem wir die Größen x, $p_x \ldots t$, E durch allgemeinere Gebilde ersetzten, mit denen nicht so gerechnet wurde wie mit Zahlen. Heisenbergs Verschärfung des Korrespondenzprinzips, die für ein Teilchen in den Vertauschungsregeln

$$(2)\qquad \begin{cases} i(p_x x - x p_x) = \hbar \\ i(p_y y - y p_y) = \hbar \\ i(p_z z - z p_z) = \hbar \\ -i(Et - tE) = \hbar \end{cases}$$

gefaßt werden konnte, leistete das.

Der Weg vom Feld- und Wellenbild der Materie her führte uns wenigstens bisher für Systeme mit einem einzigen Teilchen zu einer gleichwertigen Fassung. Die Schrödingergleichung für ein Teilchen konnte aus einer anschaulichen Feldtheorie mit einer durch die Tatsache des Elementarteilchens nahegelegten unanschaulichen Abänderung gewonnen werden. Dieselbe Gleichung erhielten wir auch, indem wir in der Energiegleichung der klassischen Punktmechanik

$$\frac{\mathfrak{p}^2}{2\,m} + U(x, y, z) - E = 0$$

die Größen p_x, p_y, p_z, E durch die Operatoren $-i\hbar\partial/\partial x$, $-i\hbar\partial/\partial y$, $-i\hbar\partial/\partial z$, $i\hbar\partial/\partial t$ ersetzten. Mit diesen Operatoren werden die Vertauschungsregeln (2) erfüllt.

Man möchte die *Vertauschungsregeln als die allgemeine Fassung des eigentlichen Kernes der Quantentheorie* ansehen. Dies bedeutet eine unanschauliche Abänderung, indem eben die Nichtvertauschbarkeit zweier Größen die anschauliche Deutung beider im gleichen Zusammenhang verbietet. Die unanschauliche Abänderung ist sehr schonend, indem die *Nichtvertauschbarkeit das Maß der* oft als klein vernachlässigbaren *Größe* $\hbar$ hat.

Wir gehen darum beim Aufbau einer Quantenmechanik für Systeme mit mehr Teilchen von diesen Vertauschungsregeln aus. Sie in ihrer abstrakten Form zu benutzen, ist für den Anfang nicht zweckmäßig. Wir erfüllen sie darum so, daß wir gleich die Operatoren $-i\hbar\partial/\partial x_k$, $-i\hbar\partial/\partial y_k$, $-i\hbar\partial/\partial z_k$ für jedes Teilchen (mit $k=1, 2, 3 \ldots$ gezählt) an Stelle der Impulskomponenten und den Operator $i\hbar\partial/\partial t$ an Stelle der Energie setzen. Die Energiegleichung der klassischen Mechanik

$$\sum_k \frac{\mathfrak{p}_k^2}{2\,m_k} + U(x_1, y_1, z_1 \ldots x_k, y_k, z_k \ldots) - E = 0$$

geht dann in die ,,Schrödingergleichung"

$$\sum_k \frac{\hbar^2}{2\,m_k}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}\right)\psi + U\psi - i\,\hbar\,\dot{\psi} = 0 \tag{3}$$

über. Wir schreiben [da $\sum(\mathfrak{p}_k^2/2\,m_k) + U$ die klassische Hamiltonfunktion ist] dafür auch

$$H\psi - i\,\hbar\,\dot{\psi} = 0 \tag{4}$$

mit dem Operator:

$$H = \sum_k \frac{\hbar^2}{2\,m_k}\,\Delta_k + U. \tag{5}$$

Da der Operator H auf die Koordinaten x_k, y_k, z_k aller Teilchen wirkt, muß die gesuchte Funktion ψ von diesen Koordinaten und von der Zeit abhängen. ψ ist also bei mehr als einem Teilchen keine Funktion im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum und kann darum nicht als Feldgröße gedeutet werden.

Die Schrödingergleichung (3) ist nicht die einzig mögliche Fassung der Quantenmechanik eines Mehrteilchensystems. Die allgemeine Vorschrift sind immer die Vertauschungsregeln. Man kann sie z. B. auch so erfüllen, daß man die Impulskomponenten p_x, p_y, p_z (für jedes Teilchen) als gewöhnliche Variable beibehält und die konjugierten Koordinaten x, y, z durch Operatoren $i\hbar\partial/\partial p_x$, $i\hbar\partial/\partial p_y$, $i\hbar\partial/\partial p_z$ ersetzt. Man erhält dann eine ,,Schrödingergleichung im Impulsraum" für eine Funktion der Variabeln p_x, p_y, p_z (jedes Teilchens) und t. Für die meisten Fragen ist diese Fassung aber wenig vorteilhaft.

Kehren wir zur gewöhnlichen Schrödingergleichung (3) zurück, so sehen wir ψ als *Beschreibung des Zustandes eines physikalischen Systems* an; der Funktion ψ können Aussagen über *Wahrscheinlichkeiten* von Zahlwerten bei der Messung physikalischer Größen entnommen werden. Die Ergebnisse des Einteilchensystems lassen sich sinngemäß übertragen.

$\psi^*(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2 \ldots t)\,\psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2 \ldots t)\,d\tau_1 d\tau_2 \ldots$ sehen wir als Wahrscheinlichkeit dafür an, daß das erste Teilchen im Gebiet $d\tau_1$ bei $\mathfrak{r}_1$, das zweite Teilchen im Gebiet $d\tau_2$ bei $\mathfrak{r}_2$ usw. zur Zeit t ist. Da mit der Wahrscheinlichkeit 1 das erste Teilchen irgendwo, das zweite irgendwo usw. ist, normieren wir ψ mit

$$\int \psi^* \psi \, d\tau_1 \, d\tau_2 \ldots = 1. \tag{6}$$

Die zeitliche Konstanz dieser Größe folgt aus der Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \psi^* \psi \, d\tau_1 d\tau_2 \ldots &= \int (\dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi}) \, d\tau_1 d\tau_2 \ldots \\ &= i\hbar \int [(H\psi)^* \psi - \psi^* H \psi] \, d\tau_1 \, d\tau_2 \ldots = 0; \end{aligned}$$

dabei haben wir die Überwälzbarkeit des Operators H, seinen Hermiteischen Charakter, benutzt.

Ein Zustand hat einen festen Wert E der Energie, wenn

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi = E\psi \tag{7}$$

ist. Beschränken wir uns auf solche Zustände fester Energie, so können wir,

$$\psi = u(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2 \ldots)\, e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \tag{8}$$

setzend, die Schrödingergleichung (4) durch die zeitfreie Gleichung

$$Hu - Eu = 0 \tag{9}$$

ersetzen. Zustände, die verschiedene Werte E_n der Energie haben können, können wir durch

$$\psi = \sum c_n u_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \tag{10}$$

wiedergeben; $c_n^* c_n$ ist (wenn die u_n normiert sind) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Energiewert E_n gefunden wird.

Allgemein ordnen wir auch hier einer physikalischen Größe einen Hermiteischen Operator Γ zu. Die Größe hat einen festen Wert g, wenn

$$\Gamma\psi = g\psi,$$

also g ein Eigenwert des Operators ist.

$$\bar{g} = \int \psi^* \Gamma \psi \, d\tau_1 \, d\tau_2 \ldots$$

ist der Mittelwert der betrachteten Größe. Die wichtigsten Operatoren sind: $-i\hbar\partial/\partial x_k$ für die x-Komponente des Impulses des k-ten Teilchens, $-i\hbar\sum_k \partial/\partial x_k$ für die x-Komponente des gesamten Impulses, H für die Energie des Systems, $-i\hbar\partial/\partial\varphi_k$ für den Drehimpuls des k-ten Teilchens um die zu φ gehörige Achse, $-i\hbar\sum_k \partial/\partial\varphi_k$ für den Gesamtdrehimpuls um diese Achse.

Die mit dem Dipolmoment $e(x_1 + x_2 + \ldots)$ zusammenhängende Ausstrahlung ist bei Zugrundelegung der Darstellung (10) durch die Übergangselemente

$$\int u_n^* (x_1 + x_2 + \ldots)\, u_m \, d\tau_1 \, d\tau_2 \ldots$$

bestimmt.

Die hier gemachten Festsetzungen sind (wie früher bei einem Teilchen) nur dann sinnvoll, wenn die vorkommenden Operatoren nur reelle Eigenwerte haben und wenn die Eigenfunktionen, die verschiedenen Eigenwerten (wir brauchen hier nur an E zu denken) gehören, einander orthogonal sind. Für Hermiteische Operatoren läßt sich der Beweis des Abschnittes 53 ohne weiteres auf den Fall mehrerer Teilchen ausdehnen.

Wir gehen noch auf den *Grenzfall mehrerer unabhängiger Teilchen* ein. In diesem Grenzfall kann man jedes von ihnen als Einteilchensystem behandeln. Behandelt man sie aber zusammen als Mehrteilchensystem, so hat man die potentielle Energie als Summe der Beiträge der einzelnen Teilchen

$$U = \sum_k U_k(\mathfrak{r}_k),$$

und die Schrödingergleichung

$$\sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2\,m_k}\Delta_k + U_k\right)\psi - i\hbar\dot{\psi} = 0$$

läßt sich mit dem Ansatz

$$\psi = \psi_1(\mathfrak{r}_1, t) \cdot \psi_2(\mathfrak{r}_2, t) \ldots$$

auf die Gleichungen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U\right)\psi - i\hbar\dot{\psi} = 0$$

der Einteilchensysteme zurückführen. Die Wahrscheinlichkeit $\psi^*\psi \, d\tau_1 \, d\tau_2 \ldots$ dafür, daß jeweils das k-te Teilchen in $d\tau_k$ bei $\mathfrak{r}_k$ ist, ist jetzt das Produkt der Größen $\psi_k{}^*\psi_k d\tau_k$. Die Wahrscheinlichkeit, daß das erste Teilchen an einer bestimmten Stelle ist, ist ganz unabhängig davon, wo die anderen sind.

Bei vielen Anwendungen sind die Teilchen nur genähert unabhängig voneinander. So kann man die Zustände der Elektronen in einem Atom genähert so behandeln, daß man jedes Elektron in einem Kraftfeld betrachtet, das vom Kern und der mittleren Lage der übrigen Elektronen herrührt, wie wir es auf der Stufe des Korrespondenzprinzips im vierten Kapitel getan haben.

61. Zwei gleiche Teilchen

Ein System aus mehreren Teilchen ist das Atom. Da der Kern praktisch in Ruhe ist, genügt es, ihn als bloßes Kraftzentrum anzusehen, so daß die Elektronen allein die Teilchen des Systems sind. Diese Teilchen sind einander gleich und dies bedingt einige besondere Eigenschaften des Systems.

Wir betrachten zunächst ein *System von zwei gleichen Teilchen*, in der Anwendung kann es dann etwa ein Heliumatom sein oder die Annäherung eines Atoms mit zwei äußeren Elektronen (Be, Mg, Ca . . .). Die Gleichheit der Teilchen, in $m_1 = m_2$ und

$$U(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = U(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1)$$

ausgedrückt, stellt eine Symmetrieeigenschaft des Systems dar. Sie ist der Spiegelsymmetrie $U(x) = U(-x)$ des Abschnittes 56 sehr ähnlich und führt wie dort zu zwei Symmetriecharakteren der Eigenfunktionen und zu Auswahlregeln. Mit einer Eigenfunktion $u(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ ist nämlich auch die Funktion $u(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1)$ Eigenfunktion zum gleichen Eigen-

wert, damit auch $u(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) \pm u(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1)$. Davon ist die eine (+) in den Koordinaten der beiden Teilchen symmetrisch, die andere (–) ist „antimetrisch". Es kann zufällig vorkommen, daß eine symmetrische Eigenfunktion mit einer antimetrischen zum gleichen Eigenwert gehört (Entartung); aber ein solches Zusammentreffen wird nicht durch die Symmetrie des Systems gefordert. Von zufälligen Entartungen abgesehen, ist also eine der Kombinationen $u(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) \pm u(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1)$ gleich null, und u selbst ist symmetrisch oder antimetrisch. *Bei zwei gleichen Teilchen gibt es zwei Symmetriecharaktere, die Eigenfunktionen des einen sind in den beiden Teilchen symmetrisch* $[u(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = u(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1)]$, *die des anderen sind antimetrisch* $[u(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = -u(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1)]$.

Die an einem solchen System aus zwei gleichen, ununterscheidbaren Teilchen beobachtbaren Größen sind aus den Koordinaten der beiden Teilchen symmetrisch zusammengesetzt $[f(x_1, x_2) = f(x_2, x_1)]$. So ist z. B. die x-Komponente des elektrischen Moments proportional $x_1 + x_2$. Die Übergangselemente (die Koordinaten $\mathfrak{r}_1$, $\mathfrak{r}_2$ durch 1, 2 abgekürzt)

$$\int u_n^*(1, 2) f(1, 2)\, u_m(1, 2)\, d\tau_1\, d\tau_2$$

sind nur dann nicht null, wenn der Integrand nicht antimetrisch ist, also wenn u_n und u_m dem gleichen Symmetriecharakter angehören. *Es gibt keine Übergänge zwischen Zuständen symmetrischen und antimetrischen Symmetriecharakters.* Dies gilt nicht nur für die Übergänge, die der Dipolstrahlung entsprechen, sondern für alle Übergänge, solange die Teilchen ununterscheidbar bleiben.

Lassen wir die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen zunächst weg, so haben wir Eigenfunktionen der Form

$$u(1, 2) = v(1)\, w(2);$$

zum gleichen Eigenwert gehören $w(1)\, v(2)$ und (ohne Beachtung der Normierung) die Kombinationen

$$v(1)\, w(2) \pm w(1)\, v(2) \tag{1}$$

(in diesem besonderen Fall tritt hier, wenn nicht gerade v und w dieselbe Funktion sind, die Entartung auf). Führen wir jetzt eine schwache Wechselwirkung ein, so liegt kein Grund

für die Entartung vor und die Eigenfunktionen sind symmetrisch oder antimetrisch. Mit stetig einsetzender Wechselwirkung müssen diese Eigenfunktionen sich also stetig an die Kombinationen (1) des Falles ohne Wechselwirkung anschließen. *Bei Einführung der Wechselwirkung tritt eine Aufspaltung der Zustände ein, zu denen zwei verschiedene Eigenfunktionen der beiden Teilchen gehören.*

Wir studieren die Verhältnisse am eindimensionalen Beispiel. Zwei Teilchen mögen sich auf einer Geraden mit den Koordinaten x_1 und x_2 bewegen können. Im Falle verschwindender Wechselwirkung möge das Potential für jedes Teilchen ein Minimum haben, so daß die Voraussetzungen des Knotensatzes (Abschnitt 50) gegeben sind. Die Eigenfunktionen $v(x_1)\,w(x_2)$ sind dann durch die linke Spalte der Abb. 48 wiedergegeben. In der zweiten Spalte sind die Kombinationen $v(1)\,w(2) \pm w(1)\,v(2)$ gezeichnet. An diese schließen sich die Eigenfunktionen nach eingeführter Wechselwirkung stetig an. (Die Wechselwirkung sei so, daß die Teilchen aneinander vorbei können.) Bei der antimetrischen Kombination kommt es nicht vor, daß die Teilchen am gleichen Ort gefunden werden, und die Wahrscheinlichkeit, daß sie nahe beieinander sind, ist geringer als bei der symmetrischen Kombination. Ist die Wechselwirkung eine Abstoßung, so wird die Energie der antimetrischen Kombination tiefer liegen als die der symmetrischen (rechts in Abb. 48 angedeutet). Dieses Ergebnis, daß bei der Aufspaltung der antimetrische Zustand

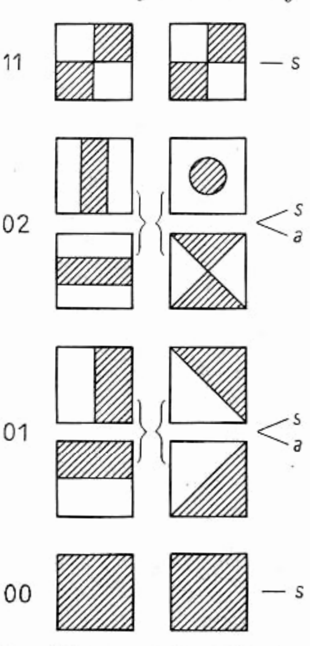


Abb. 48. Eigenfunktionen eines einfachen Systems mit zwei gleichen Teilchen

energetisch tiefer zu liegen kommt, gilt bei Abstoßung der Teilchen offensichtlich auch dann, wenn die Teilchen sich in mehr als einer Dimension bewegen können.

Die Zustände eines Atoms mit zwei Elektronen sind danach durch das folgende Schema gegeben:

$$1s\,3s \left\langle \begin{array}{l} {}^{s}S \\ {}^{a}S \end{array} \right.$$

$$1s\,2p \left\langle \begin{array}{l} {}^{s}P \\ {}^{a}P \end{array} \right.$$

$$1s\,2s \left\langle \begin{array}{l} {}^{s}S \\ {}^{a}S \end{array} \right.$$

$$1s^2 \text{———} {}^{s}S.$$

Wir haben es für das He-Atom aufgeschrieben. Bei Be beginnt es (gemäß dem Paulischen Ausschließungsprinzip) mit $2s^2$, $2s\,2p$, $2s\,3s$ . . ., bei Mg mit $3s^2$, $3s\,3p$ . . . . Der Index s, a links oben gibt den symmetrischen oder antimetrischen Charakter an, der große Buchstabe S, P den Gesamtdrehimpuls 0 oder 1. Beobachtet ist in der Tat ein Spektrum, das auf zwei Termsysteme zurückgeführt werden kann, die allerdings schwach kombinieren. Das eine, das Singulettsystem enthält den tiefen Term $1s^2$; das andere, das Triplettsystem beginnt mit $1s\,2s$. Lassen wir den Elektronenspin, mit dem die Triplettaufspaltung zusammenhängt (Abschnitt 31) zunächst beiseite, so gilt: *Das Singulettsystem ist das System der Terme symmetrischen Charakters, das Triplettsystem ist das System der Terme antimetrischen Charakters.*

Im Rahmen des Korrespondenzprinzips verstanden wir die vorkommenden Terme besser nach Einführung des Elektronenspins. Es galt das Paulische Prinzip: Jeder Zustand mit Berücksichtigung des Spins kann höchstens von einem Elektron eingenommen werden. Haben beide Elektronen gleichen Bahnzustand (z. B. $1s^2$), so müssen sie sich im Spinzustand unterscheiden; die Spins stehen antiparallel, es liegt ein Singulett vor. Die Betrachtung der Eigenfunktionen der Schrödingergleichung gestattet uns nun eine vertiefte Auffassung des Pauliprinzips, wenn wir den Spin einführen. Wir brau-

chen vom Elektronenspin jetzt nur zu wissen, daß er eine zweifache Einstellungsmöglichkeit des Elektrons bedeutet und daß er in unserer Näherung keinen Einfluß auf die Abhängigkeit der Eigenfunktion von den Ortskoordinaten hat. Für ein Elektron erhalten wir dann statt der einen Eigenfunktion $v(\mathfrak{r})$ die zwei Eigenfunktionen

$$\begin{gathered} v(\mathfrak{r})\,\alpha \\ v(\mathfrak{r})\,\beta, \end{gathered}$$

wo α und β nicht von $\mathfrak{r}$ abhängen und eben den beiden Spinstellungen entsprechen. Für zwei zunächst ungekoppelte Elektronen erhalten wir die Möglichkeiten

$$\begin{gathered} v(1)\,\alpha(1)\cdot w(2)\,\alpha(2) \\ v(1)\,\alpha(1)\cdot w(2)\,\beta(2) \\ v(1)\,\beta(1)\cdot w(2)\,\alpha(2) \\ v(1)\,\beta(1)\cdot w(2)\,\beta(2) \end{gathered}$$

und die vier weiteren, die durch Vertauschen von (1) und (2) entstehen. Die in bezug auf die Ortskoordinaten $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ symmetrischen und antimetrischen Kombinationen sind:

$$[v(1)\,w(2) \pm w(1)\,v(2)]\cdot\begin{cases} \alpha(1)\,\alpha(2) \\ \alpha(1)\,\beta(2) \\ \beta(1)\,\alpha(2) \\ \beta(1)\,\beta(2). \end{cases}$$

Aus ihnen lassen sich weiter Kombinationen bilden, die im ganzen in den beiden Teilchen symmetrisch oder antimetrisch sind. Im ganzen symmetrisch sind die vier Kombinationen:

$$(2)\quad\begin{cases} [v(1)\,w(2) + w(1)\,v(2)]\begin{cases} \alpha(1)\,\alpha(2) \\ [\alpha(1)\,\beta(2) + \beta(1)\,\alpha(2)] \\ \beta(1)\,\beta(2) \end{cases} \\ [v(1)\,w(2) - w(1)\,v(2)]\,[\alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2)]; \end{cases}$$

im ganzen antimetrisch sind die vier Kombinationen:

$$(3)\quad\begin{cases} [v(1)\,w(2) + w(1)\,v(2)]\,[\alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2)] \\ [v(1)\,w(2) - w(1)\,v(2)]\begin{cases} \alpha(1)\,\alpha(2) \\ [\alpha(1)\,\beta(2) + \beta(1)\,\alpha(2)] \\ \beta(1)\,\beta(2). \end{cases} \end{cases}$$

Die Funktionen (2) bedeuteten einen Triplettzustand, der symmetrisch von den Ortskoordinaten abhinge, und einen Singulettzustand, der antimetrisch von den Ortskoordinaten abhinge. Solche sind nicht beobachtet. Die Beobachtung gibt vielmehr zu jedem Paar von Zuständen der einzelnen Elektronen, also zu einer Wahl von v und w (sie seien verschieden) einen in den Ortskoordinaten symmetrischen Singulettzustand und einen in den Ortskoordinaten antimetrischen Triplettzustand, also gerade die Zustände, die den Funktionen (3) entsprechen.

In der Natur treten nur die Zustände auf, die mit Einschluß des Spins in beiden Elektronen antimetrisch sind. Dies ist ein Ausdruck des Paulischen Prinzips, soweit es sich auf zwei Elektronen bezieht.

Da das symmetrische System und das antimetrische System in keiner Weise kombinieren, bedeutet der Ausfall eines davon keinen Widerspruch gegen unsere quantentheoretischen Überlegungen. Unsere obige Überlegung, die vom Spin zunächst absah, war nur eine Näherung, und das dort gewonnene Kombinationsverbot ist in der Natur nur näherungsweise eingehalten.

Fassen wir die Eigenfunktion $v(1)\,\alpha(1)$ oder $v(1)\,\beta(1)$ eines Teilchens zu $a(1)$ und entsprechend $w(2)\,\alpha(2)$ oder $w(2)\,\beta(2)$ zu $b(2)$ zusammen, so können wir unser Ergebnis folgendermaßen aussprechen: Die physikalische Situation, daß von zwei ununterscheidbaren Teilchen das eine im Zustand a, das andere im Zustand b ist, entsteht durch Übereinanderlagerung der nichtbeobachtbaren Situationen $a(1)\,b(2)$ und $b(1)\,a(2)$. Von den einer solchen Übereinanderlagerung entsprechenden Kombinationen der Funktionen $a(1)\,b(2)$ und $b(1)\,a(2)$ entspricht nur die antimetrische

$$u = a(1)\,b(2) - b(1)\,a(2)$$

(ohne Normierung) der wirklichen physikalischen Situation.

Auch bei *mehr als zwei gleichen Teilchen* lassen sich Symmetriecharaktere aufstellen, die sich bei Permutation der Teilchen in bestimmter Weise verhalten. Bei Systemen mit Elektronen (Atomhüllen) kommen *in der Natur nur solche*

Zustände vor, *deren Eigenfunktion mit Einschluß des Spins in allen Elektronen antimetrisch ist*, die sich also bei Vertauschung zweier Elektronen mit -1 multipliziert. Für drei Elektronen bedeutet dies:

$$u(1,2,3) = u(2,3,1) = u(3,1,2) = -u(2,1,3)$$
$$= -u(1,3,2) = -u(3,2,1).$$

Beim Bau der Atomkerne gilt ein entsprechendes Prinzip: es kommen nur solche Zustände vor, deren Eigenfunktionen mit Einschluß des Spins von Proton und Neutron in allen Protonen für sich und in allen Neutronen für sich antimetrisch sind.

62. Symmetrie

Beim System mit einem Teilchen haben wir an einigen Fällen gesehen, wie aus einer besonderen Symmetrie des Kraftfeldes eine Einteilung der Eigenfunktionen in Symmetriecharaktere und Auswahlregeln folgten. Die Gleichheit zweier Teilchen bedeutete ebenfalls eine Symmetrie (Spiegelungssymmetrie im Koordinatenraum). Auch sonst führt die Beachtung von Symmetrien bei Systemen mit mehreren Teilchen zu wichtigen Aufschlüssen über die Eigenfunktionen.

Die Behandlung des Falles der *Spiegelsymmetrie* ist unabhängig von der Zahl der Teilchen. Wir bekommen stets den geraden und den ungeraden Symmetriecharakter. Die Auswahlregel für die Dipolstrahlung bleibt auch bestehen.

Bei der *Rotationssymmetrie um eine feste Achse*, deren Deckoperationen sich aus der Drehung $\varphi \to \varphi + \alpha$ und der Spiegelung $\varphi \to -\varphi$ (jetzt für die φ-Koordinate jedes Teilchens) aufbauen lassen, hatten wir beim System mit einem Teilchen (Abschnitt 57) die Symmetriecharaktere $\lambda = 0, 1, 2 \ldots$, die wir auch $\sigma, \pi, \delta \ldots$ nannten. Zu σ gehörten die Koeffizientenschemata

$$(1) \qquad\qquad (1)$$

für Drehung und Spiegelung; zu $\lambda > 0$ gehörten:

$$\begin{pmatrix} \cos\lambda\alpha & -\sin\lambda\alpha \\ \sin\lambda\alpha & \cos\lambda\alpha \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Die algebraische Behandlung der Symmetrie mit den genannten Deckoperationen $\varphi \to \varphi + \alpha$, $\varphi \to -\varphi$ zeigt nun, daß auch das Koeffizientenschema

$$(1) \qquad (-1)$$

möglich ist, daß es aber im übrigen bei den schon gefundenen Schematen bleibt. Im allgemeinen Fall gibt es also Symmetriecharaktere, denen man die Symbole Σ_+ [mit (1) (1)], Σ_- [mit (1) (– 1)], $\Pi, \Delta \ldots$ oder die Zahlen $\Lambda = 0_+, 0_-, 1, 2 \ldots$ zuordnet. Im Einteilchensystem kommt der Charakter Σ_- nicht vor.

Daß der Charakter Σ_- im Mehrteilchensystem tatsächlich vorkommt, können wir schon an einem einfachen Beispiel mit zwei Teilchen sehen. Um nicht noch eine weitere Symmetrie zu haben, wollen wir die Teilchen als unterscheidbar annehmen. Die Koordinaten der Teilchen seien z_1, r_1, φ_1 und z_2, r_2, φ_2; die zu betrachtenden Deckoperationen sind $\varphi_1, \varphi_2 \to \varphi_1 + \alpha, \varphi_2 + \alpha$ und $\varphi_1, \varphi_2 \to -\varphi_1, -\varphi_2$. Ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen gibt es z. B. Zustände, deren Eigenfunktionen

$$v(z_1, r_1)\, w(z_2, r_2) \cos\varphi_1 \cos\varphi_2$$
$$v(z_1, r_1)\, w(z_2, r_2) \cos\varphi_1 \sin\varphi_2$$
$$v(z_1, r_1)\, w(z_2, r_2) \sin\varphi_1 \cos\varphi_2$$
$$v(z_1, r_1)\, w(z_2, r_2) \sin\varphi_1 \sin\varphi_2$$

sind; sie gehören zum gleichen Eigenwert. Wir können daraus, unter Weglassung des gleichgültigen Faktors vw die Kombinationen

$$\cos\varphi_1 \cos\varphi_2 - \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 = \cos(\varphi_1 + \varphi_2)$$
$$\sin\varphi_1 \cos\varphi_2 + \cos\varphi_1 \sin\varphi_2 = \sin(\varphi_1 + \varphi_2)$$
$$\cos\varphi_1 \cos\varphi_2 + \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 = \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$$
$$\sin\varphi_1 \cos\varphi_2 - \cos\varphi_1 \sin\varphi_2 = \sin(\varphi_1 - \varphi_2)$$

bilden. Da $\varphi_1 + \varphi_2$ bei der Drehung α um 2α zunimmt, haben die beiden erstgenannten den Symmetriecharakter Δ; da sich $\varphi_1 - \varphi_2$ bei der Drehung nicht ändert, haben die beiden letztgenannten je einen Charakter Σ; bei Spiegelung bleibt der cos ungeändert, der sin wird mit -1 multipliziert, die

drittgenannte Kombination hat also den Charakter $\sum_+$, die viertgenannte den Charakter $\sum_-$. Bei stetiger Einführung einer Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen schließen sich die Eigenfunktionen stetig an die aufgeschriebenen Kombinationen an. Die beiden Δ-Funktionen gehören weiterhin zum gleichen Eigenwert. Der ohne Wechselwirkung bestehende Eigenwert spaltet also bei Einführung der Wechselwirkung in drei Eigenwerte (Δ, $\sum_+$, $\sum_-$ entsprechend) auf.

Im Falle der *Kugelsymmetrie* genügt es als Deckoperationen eine beliebige Drehung und die Spiegelung am Nullpunkt ($x, y, z \to -x, -y, -z$ für alle Teilchen) zu betrachten. Im Einteilchensystem (Abschnitt 58) fanden wir die Symmetriecharaktere s, p, d . . . mit einem bestimmten Verhalten bei Drehung und dem Verhalten (1), (– 1), (1) . . . bei Spiegelung am Nullpunkt. Die algebraische Betrachtung lehrt hier für den allgemeinen Fall dieser Symmetrie, daß es ein anderes Verhalten bei Drehung nicht gibt; wir unterscheiden daher im allgemeinen Fall die Symmetriecharaktere S, P, D . . .; aber jede dieser Verhaltungsweisen bei Drehung kann mit (1) und (– 1) bei Spiegelung verbunden sein. Es gibt also im ganzen die Charaktere S_+, S_-, P_+, P_-, D_+, D_- . . . . Im Einteilchensystem kommen S_-, P_+, D_- . . . nicht vor.

WISSENSCHAFTSGESCHICHTLICHER ANHANG

63. Aus der Geschichte der Atomistik

Die Vorstellung, daß die Körper aus Atomen bestehen und daß die Vielfalt der Erscheinungen auf der Art des Zusammentretens nur weniger Arten von Elementarkörpern beruhe, ist nicht nur eine physikalische Hypothese gewesen (die dann zur Gewißheit wurde), sondern auch Bestandteil eines bestimmten auch außerhalb der Fachwissenschaft beachteten Naturbildes, also ein Stück der allgemeinen Geistesgeschichte.

Die *Antike* empfand den Gegensatz zwischen der Vielfalt der Naturerscheinungen und der Forderung des Denkens, die auf Einheit und Ordnung zielte. *Herakleitos von Ephesos*

(um 500 v. Chr.) sah im Naturgeschehen den Kampf entgegengesetzter Prinzipien und dahinter den Logos als Weltvernunft. *Parmenides von Elea* (wenig jünger) ging vom Denken aus und trennte scharf „der wohlgerundeten Wahrheit unerschütterliches Herz“ von den „Wahnvorstellungen der Sterblichen, denen keine wahre Überzeugungskraft innewohnt“. Mit den Wahnvorstellungen meinte er die Lehre vom Veränderlichen; über dieses ist nach ihm kein richtiges Denken möglich. Unter den Versuchen, die auseinandergehenden Lehren des Herakleitos und des Parmenides zu vereinigen, ist die radikale und nüchterne Lösung des *Leukippos* (Milet – Elea – Abdera, um 440 v. Chr.): es gibt nur die Atome und das Leere. Die Atomarten unterscheiden sich durch ihre Gestalt. Lage und Anordnung der Atome, ihre Bewegung und die Stöße, die sie aufeinander ausüben, bestimmen „unter dem Druck der Notwendigkeit“ die Vielfalt des Geschehens. Diese Lehre wurde von Leukippos' großem Schüler *Demokrit von Abdera* weitergebildet. In ihr war eine klare Vorstellung vom Stoff geschaffen und der Ansatz zu einer physikalischen Fassung der kausalen Determinierung gegeben.

Diese Atomistik spielte aber im öffentlichen Bewußtsein der Antike eine verhältnismäßig geringe Rolle. Die Philosophie wandte sich in Sokrates und Plato mehr menschlichen und sittlichen Fragen zu und in Aristoteles einer dem Bedürfnis der Verständlichkeit mehr entgegenkommenden Systematik der Erscheinungen. Aber auch nüchterne Einzelforschung hat sich der Atomistik in der Antike nicht bedient. Die *antike Atomistik* war zwar der radikale und rationale Versuch einer Gesamtdeutung des Seins, aber sie *ist nicht der Versuch einer exakten Erklärung der einzelnen physikalischen Erscheinungen geworden.* Sie war dazu viel zu sehr allgemeines Programm und ist nicht ins einzelne durchgeführt worden; wir dürfen daher in ihr auch nicht eine physikalische Theorie im heutigen Sinne sehen und nur bedingt den Vorläufer unserer heutigen Atomtheorie.

Eine bemerkenswerte Möglichkeit der Abänderung der Vorstellung von den Atomen als anschaulich vorgestellten

Körperchen bot in der neueren Physik Newtons Kraftvorstellung. Körper konnten nicht nur durch Druck und Stoß, sondern durch Kraftfelder (wie wir heute sagen) aufeinander wirken. Fragen, wie die nach einer glatten oder rauhen Oberfläche der Atome, ja auch nach ihrer Ausdehnung waren damit gegenstandslos geworden.

Zu einer naturwissenschaftlichen, auf Erfahrung gegründeten Theorie wurde die Atomistik durch die *Entwicklung der Chemie* am Anfange des neunzehnten Jahrhunderts. Das Wichtigste war die Entdeckung der Verbindungsgewichte. Man kann sie wohl *Dalton* nicht allein zuschreiben; aber er hat sie besonders klar ausgesprochen, und er hat die Tatsache der festen Gewichtsverhältnisse anschaulich gedeutet durch das Zusammentreten von Atomen bestimmten Gewichtes zu Molekeln. Damit war zum erstenmal eine verläßliche Zahlenangabe für eine atomare Eigenschaft gemacht. Die Entdeckung der bestimmten Volumenverhältnisse bei Verbindungen von Gasen und *Avogadros* Vorstellung einer vom Stoff unabhängigen Anzahl von Molekeln in einem gegebenen Volumen rundete diese Vorstellung ab. Gleichwohl waren die Physiker noch lange Zeit hindurch schwankend in der Beurteilung der Realität der Atome.

Die Möglichkeit, weiter Quantitatives über die Atome feststellen zu können, eröffnete die *kinetische Theorie der Gase*. *D. Bernoullis* kinetische Theorie des Druckes (1738) wurde zunächst wenig beachtet; sie erlaubte, nach Klärung der Gasgesetze die mittlere Geschwindigkeit der Molekeln im Gas zu berechnen. Schließlich gab die Erklärung der Reibung, der Wärmeleitung und der Diffusion der Gase mit der Vorstellung der freien Weglänge (Clausius um 1860), bei der die Ausdehnung der Molekeln in Betracht kam, *Loschmidt* (1866) die Möglichkeit, die Zahl der Molekeln in einer gegebenen Gasmenge zu schätzen.

Aussagen über den *Atombau* machte in gewisser Weise schon *Berzelius*, indem er die chemische Affinität zwischen den Elementen auf das elektrische Verhalten der Atome zurückführte (um 1810). An ihn knüpfte später die an-

organische Chemie bei ihrer Valenztheorie an. Da aber andere chemische Erfahrungen in ganz andere Richtung deuteten, schwankten die Auffassungen der Chemiker über die Deutung der Affinität lange Zeit; neben anschaulicher Deutung der Valenz finden wir lange Zeit auch nur eine abstrakte Valenzlehre. Geklärt wurde der Sachverhalt erst in der Quantentheorie.

Für eine Lehre vom Atombau ergaben sich außer den Erfahrungen der Chemie, die zu keiner unangefochtenen Vorstellung vom Atom führten, im Laufe der Zeit andere reichhaltige Erfahrungsgebiete. Von den Atomspektren, die am Ende des 19. Jahrhunderts einer systematischen Ordnung zugeführt wurden, konnte man erwarten, daß sie Aufschluß über die Bewegungen der Atombausteine gaben. Um die Jahrhundertwende hatte man gelernt mit Kathodenstrahlen, also freien Elektronen, zu experimentieren (Lenard); noch wirksamere Mittel, Materie gewissermaßen zu sondieren, waren die neuentdeckten radioaktiven α-Strahlen. Die Frucht war *Rutherfords* Atommodell (1911). Diese verschiedenen Wege, den Bau des Atoms zu erforschen, führten nicht zu einem klaren, einheitlichen Bilde vom Atom, sondern zu tiefgehenden Widersprüchen, die in der Quantentheorie geklärt wurden.

64. Aus der Geschichte der Quantentheorie

Von den Physikern am Ende des 19. Jahrhunderts war vielleicht *Planck* am tiefsten in das Wesen der Energieform Wärme eingedrungen, geleitet durch den Begriff der Entropie. Im Bestreben, möglichst allgemeine und tiefe Fragen anzugreifen, versuchte er, die durch Kirchhoffs Satz gestellte Aufgabe zu lösen, nämlich die Energiedichte $\mathfrak{u}(\nu, T)$ in einem strahlenden Hohlraum auszurechnen. Er suchte dazu die Entropiefunktion des Hohlraumes; er fand schließlich eine durch die elektromagnetischen Eigenschaften des betrachteten Systems bestimmte Funktion S, die sich gerade so benahm wie die thermodynamische Größe Entropie. Aus ihr konnte er die von W. Wien (1896) aufgestellte Strahlungs-

formel ableiten. In den nächsten Jahren angestellte genauere Messungen zeigten aber Abweichungen von der Wienschen Formel, Planck schien sich aber kein Weg zu ihrer Abänderung zu zeigen.

Seine Strahlungsformel gab Planck zuerst im Oktober 1900 in einer Diskussionsbemerkung zu einem Vortrage über neue Strahlungsmessungen. Von früher her wußte Planck, daß die Entropiefunktion S, die zur Wienschen Formel führte, die einfache Eigenschaft $\mathrm{d}^2 S/\mathrm{d}E^2 = -c/E$ hatte, und jetzt zeigte er, daß ein wenig veränderter Ansatz $\mathrm{d}^2 S/\mathrm{d}E^2 = -c/(\beta E + E^2)$ zu einer mit den neuen Messungen verträglichen Strahlungsformel führte (vgl. Abschnitt 12). Die theoretische Begründung des veränderten Ansatzes gab er am 14. 12. 1900 durch Anwendung der Boltzmannschen Wahrscheinlichkeitsdeutung der Entropie, der er die Form $S = k \ln W$ gab, und die Abzählung der Fälle eines Systems von Oszillatoren mit der Hypothese $E = nh\nu$ für die Oszillatorenergien.

Der radikale Charakter der Quantenhypothese trat vor allem in der Form zutage, die ihr *Einstein* zur Deutung des lichtelektrischen Effektes gab: die Energiedifferenz am betroffenen Elektron ist durch $h\nu$ der absorbierten Strahlung gegeben. Eine Bestätigung der Quantenhypothese konnte man sehen, als Einstein das Absinken der spezifischen Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen erklärte (1907) und als Planck den Nernstschen Wärmesatz (von 1905) als Folge des Wirkungsquantums verstand (1911/12). Ganz offen war noch die Frage nach der Bedeutung des Wirkungsquantums. Manche Physiker hofften, es irgendwie als Folge des atomistischen Baues verstehen zu können, andere (so Sommerfeld 1911) hielten das Wirkungsquantum für das Grundlegende und den Atomismus für eine Folge davon. Sie behielten recht.

Der eigentliche Aufschwung der Quantentheorie begann, als es gelang, das Wirkungsquantum mit dem reichen und zahlenmäßig genau faßbaren Erfahrungsschatz der Atomspektren zu verknüpfen. *N. Bohr* nahm die Schwierigkeiten, die einer Verbindung des Rutherfordschen Atom-

modells mit den Eigenschaften der Spektrallinien entgegenstanden, ganz ernst und formulierte in seinen beiden Grundpostulaten eine unanschauliche Abänderung der klassischen Behandlung atomarer Bewegungen (1913) und in seinem Korrespondenzprinzip (im Keime schon 1913) die Verbindung mit der klassischen Beschreibung. In den Händen von *Bohr*, *Sommerfeld* u. a. entstand so eine Quantentheorie des Atombaues, aus der z. B. die eindrucksvolle Überschau über das periodische System der Elemente erwuchs, die Bohr 1921 gab. *Die neuen Gedanken hatten sich bei den Atomspektren, wenn man von Einzelheiten absah, durchaus bewährt.*

Immerhin zeigte sich um 1922 so etwas wie eine Krise der Quantentheorie: das Auftreten anscheinend halbzahliger Quantenzahlen beim Zeemaneffekt, das Versagen der Rechenmethoden des Phasenintegrals beim Heliumatom. Wir können jetzt genau sagen, worin die Krise bestand, erstens im Nichtsehen des Elektronenspins, zweitens in der Erschöpfung des Korrespondenzprinzips. Im Zusammenhang mit den damaligen Analysen verwickelter Spektren hatte aber das Korrespondenzprinzip noch Erfolge. Mit den auch bei den verwickelten Spektren deutlich auftretenden halben Quantenzahlen wurde man formal fertig (auch wenn es wie ein Hexeneinmaleins aussah); *Pauli* stellte sein Ausschließungsprinzip auf, die Zurückführung der verwickelten Spektren auf die Zustände der Elektronen im Atom gelang, und schließlich zeigten *Goudsmit* und *Uhlenbeck* (1925) den Elektronenspin als einfachste Erklärung vieler Schwierigkeiten.

Die Zeit war reif für eine Verschärfung des Korrespondenzprinzips. Die richtige Verschärfung gab *Heisenberg* (1925) durch Beschreibung der Strahlung eines Atoms mittels der „Gesamtheiten“

$$x_{nm} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t}$$

an Stelle der Fourierreihen

$$\sum x_\tau e^{-i\tau\omega t}.$$

Born und *Jordan* erkannten in Heisenbergs Ansatz die Vertauschungsregel

$$i\,(px - xp) = \hbar$$

für kanonisch konjungierte Größen. Damit war der von Bohr eingeschlagene Weg folgerichtig zu Ende gegangen.

Aber schon war ein anderer erfolgversprechender Weg beschritten worden. Während *Einstein* (1905/09) erkannte, daß das Licht neben den bekannten Welleneigenschaften auch Teilcheneigenschaften hatte (im Comptoneffekt von 1922 waren die letzteren besonders sinnfällig aufgetreten), versuchte *de Broglie* (1924) die Rätsel der Quantentheorie zu lösen, indem er der Materie neben den bekannten Teilcheneigenschaften auch Welleneigenschaften zuschrieb. Die *Schrödinger*-Gleichung (von 1926) überzeugte zunächst durch die Richtigkeit ihrer Ergebnisse, dann wurde die Äquivalenz mit Heisenbergs Fassung erkannt, schließlich sah man, wie sie die Vereinigung des Teilchenbildes mit dem Wellenbilde darstellte. Eine allgemeine Begriffsbildung der Quantentheorie konnte vorgenommen werden (*Dirac*, *Jordan*), und schließlich führte *Heisenbergs* und *Bohrs* Analyse der mechanischen Grundbegriffe zur Unbestimmtheitsbeziehung, zum physikalischen Verständnis der *gegenseitigen Einschränkung des Teilchenbildes und des Wellenbildes* und zum Verständnis der Rolle des *elementaren Wirkungsquantums als Maß dieser gegenseitigen Einschränkung.*

Die verschiedenen Entwicklungslinien mag das folgende Schema verdeutlichen:

Planck (00) ⟨
- Nernst (05) — Einstein (07) — Planck (11/12)
- Einstein (05/09) ———— de Broglie (24) — Schrödinger (26)
- —— Bohr (13) — Sommerfeld u. a. — Heisenberg, Born, Jordan (25).

Dahinter hätten die beiden unteren Linien wieder zusammenzulaufen und die Fortsetzung die Namen Dirac, Jordan, Heisenberg und Bohr (27) zu tragen. Die nun einsetzende Anwendung der Quantentheorie auf chemische Fragen zeigte, daß sie im Prinzip mit der Quantentheorie im physikalischen Sinne gelöst werden konnten.

Es gibt mehrere *Wissenschaften von der Wirklichkeit;* die Physik ist eine unter ihnen. Die Vielfalt der Wissenschaften hängt damit zusammen, daß es mehrere Schichten des Seins

gibt: eine untere Schicht des Stofflich-Physikalischen, ohne die es auch kein anders geartetes Sein gibt; weiter eine Schicht des Biologischen, ohne die es kein Psychisches und kein Geistiges gibt. Es gibt in der Wirklichkeit Dinge, die an mehreren Schichten Anteil haben, wie die Lebewesen. Das Denken erfaßt die Wirklichkeit in jeder Schicht mit den ihr angepaßten Kategorien. In der stofflich-physikalischen Schicht sind es etwa die der Ausdehnung, des Körpers, des Stoffs, der kausalen Abhängigkeit. Die der Schicht entsprechenden Fachwissenschaften arbeiten nun diese Kategorien näher aus; so faßt etwa die Physik die kausale Abhängigkeit in der mathematischen Form der Differentialgleichung, den Körper als Aggregat von Elementarteilchen oder als ein Stück Materiefeld.

Die der unteren (das übrige tragenden) Schicht der Wirklichkeit entsprechenden Wissenschaften sind in erster Linie *Physik und Chemie*, neben ihnen etwa noch Astronomie und Mineralogie, die aber mit den Begriffen und Sätzen der Physik und Chemie arbeiten. Physik und Chemie hatten aber bisher ihre eigenen Grundbegriffe und ihre eigenen allgemeinen Vorstellungen. Es erschien zweifelhaft, ob sich die Grundlehren der Chemie auf allgemeine, im physikalischen Bereich gewachsene und bewährte Begriffe und Sätze zurückführen ließen. Es war nicht klar, ob in der Schicht des Stofflich-Physikalischen nicht doch etwa zwei Schichten verborgen wären, von denen eine der Chemie, die andere der Physik entspräche. Die Quantentheorie hat diese Frage klar entschieden. Die klassische Physik mit der Annahme der anschaulichen Beschreibbarkeit der Vorgänge in Raum und Zeit kann (das wissen wir jetzt genau) das Atom und die chemischen Gesetze nicht erfassen. Die um die Quantentheorie erweiterte Physik jedoch umfaßt unter Einschränkung der anschaulichen Beschreibbarkeit die allgemeinen Sätze und Vorstellungen der Chemie. Der gegenwärtige Zeitpunkt in der Geschichte der Wissenschaften kann dadurch bezeichnet werden, daß es von jetzt an eine *einheitliche Grundwissenschaft für die untere Seinsschicht* gibt. Einer ihrer Grundzüge ist die Beschreibung der physikalischen Wirk-

lichkeit mit den Vorstellungen der Teilchen und des Feldes bei exakter Fassung der gegenseitigen Einschränkung dieser Vorstellungen.

Einige Naturgrößen

$c = 2{,}998 \cdot 10^{10}$ cm/sec
$h = 6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg sec
$\hbar = 1{,}05_4 \cdot 10^{-27}$ erg sec
$e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C
$= 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ esL
$m = 0{,}911 \cdot 10^{-27}$ g

$e/m = 1{,}759 \cdot 10^{8}$ C/g
$k = 1{,}380 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad
$L = 6{,}023 \cdot 10^{23}$
$R = kL = 8{,}314$ Wsec/Grad Mol
$= 1{,}986$ cal/Grad Mol
$F = eL = 9{,}649 \cdot 10^{4}$ C/Äqu

$1\,e\mathrm{V} = 1{,}60 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{erg} = 8060\,hc/\mathrm{cm} = 23{,}0\,\mathrm{kcal}/L = 11\,600\,k\,\mathrm{Grad}.$

SACHVERZEICHNIS



